



(19) **UA** (11) **77 491** (13) **C2**  
(51)МПК

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 20040806797, 23.12.2002

(24) Дата начала действия патента: 15.12.2006

(30) Приоритет: 16.01.2002 GB 0200891.0

(46) Дата публикации: 15.12.2006C01B 3/38  
20060101AFI20051008RMUA C10G  
2/00 20060101ALI20051008RMUA

(86) Заявка РСТ:  
РСТ/GB02/05905, 20021223

(72) Изобретатель:

Эбботт Питер Эдвард Джеймс, GB,  
Ферни Мартин Джон, GB

(73) Патентовладелец:

ДЖОНСОН МЕТТИ ПЛС, GB

(54) СПОСОБ И УСТАНОВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

(57) Реферат:

Способ получения углеводородов по Фишеру-Тропшу, в котором синтез-газ получают первичным паровым риформингом углеводородного сырья в трубах установки теплообменного риформинга путем подвергания газа первичного риформинга повторному риформингу и использования горячего газа повторного риформинга для нагревания труб в установке теплообменного риформинга, образованный риформинг-газ охлаждают, обезвоживают и используют для образования

углеводородов. По крайней мере часть остаточного газа процесса Фишера-Тропша сжигают в газовой турбине для получения энергии для процесса риформинга. Установка для осуществления указанного способа.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2006, N 12, 15.12.2006. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

У  
А  
7  
7  
4  
9  
1  
C  
2

У  
А  
7  
7  
4  
9  
1  
C  
2



(19) **UA** (11) **77 491** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF  
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL  
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 20040806797, 23.12.2002

(24) Effective date for property rights: 15.12.2006

(30) Priority: 16.01.2002 GB 0200891.0

(46) Publication date: 15.12.2006C01B 3/38  
20060101AFI20051008RMUA C10G  
2/00 20060101ALI20051008RMUA

(86) PCT application:  
PCT/GB02/05905, 20021223

(72) Inventor:

Abbott Peter Edward James, GB,  
Fernie Martin John, GB

(73) Proprietor:

JOHNSON MATTHEY PLC, GB

(54) **PROCESS and unit for PREPARATION OF hydrocarbons**

(57) Abstract:

A method for obtaining hydrocarbons by a Fischer-Tropsch process, in which synthesis gas is obtained by primary steam reforming a hydrocarbon feedstock in tubes in a heat exchange reformer, subjecting the primary reformed gas to secondary reforming and using the hot secondary reformed gas to heat the tubes in the heat exchange reformer. The resultant reformed gas is cooled, de-watered and used to form hydrocarbons

in the Fischer-Tropsch process. At least part of the tail gas from the Fischer-Tropsch process is combusted in a gas turbine to provide power for the reforming process.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2006, N 12, 15.12.2006. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

U  
A  
7  
7  
4  
9  
1  
C  
2

U  
A  
7  
7  
4  
9  
1  
C  
2



(19) **UA** (11) **77 491** (13) **C2**  
(51)МПК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:  
20040806797, 23.12.2002

(24) Дата набуття чинності: 15.12.2006

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької  
конвенції : 16.01.2002 GB 0200891.0

(46) Публікація відомостей про видачу патенту  
(деклараційного патенту): 15.12.2006C01B 3/38  
20060101AFI20051008RMUA C10G  
2/00 20060101ALI20051008RMUA

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки  
відповідно до договору РСТ:  
PCT/GB02/05905, 20021223

(72) Винахідник(и):  
Ебботт Пітер Едвард Джеймс, GB,  
Ферні Мартін Джон, GB

(73) Власник(и):  
ДЖОНСОН МЕТТІ ПЛС, GB

(54) СПОСІБ ТА УСТАНОВКА ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ВУГЛЕВОДНІВ

(57) Реферат:  
Спосіб одержання вуглеводнів за  
Фішером-Тропшем, в якому синтез-газ одержують  
первинним паровим риформінгом вуглеводневої  
сировини в трубах установки теплообмінного  
риформінгу шляхом піддавання газу первинного  
риформінгу повторному риформінгу і використання  
гарячого газу повторного риформінгу для

нагрівання труб в установці теплообмінного  
риформінгу, утворений риформінг-газ  
охолоджують, зневоднюють і використовують для  
утворення вуглеводнів. Принаймні частину  
залишкового газу процесу Фішера-Тропша  
спалюють в газовій турбіні для одержання енергії  
для процесу риформінгу. Установка для здійснення  
вказаного способу.

U  
A  
7  
7  
4  
9  
1  
C  
2

U  
A  
7  
7  
4  
9  
1  
C  
2

## Опис винаходу

Даний винахід відноситься до процесу Фішера-Тропша отримання вуглеводнів і, зокрема до ефективного використання вуглецевих значень в сировині для отримання синтезу-газу, що містить водень і оксиди вуглецю, шляхом каталітичної реакції пари з вуглеводневою сировиною, яка буде використана в процесі Фішера-Тропша для отримання вуглеводнів.

У процесі Фішера-Тропша синтез-газ, що містить монооксид вуглецю і водень, реагує в присутності каталізатора, який звичайно є композицією, що містить кобальт і/або залізо. Процес може бути здійснений з використанням одного або декількох нерухомих шарів каталізатора або з використанням рухомого каталізатора, наприклад, суспензії каталізатора у вуглеводневій рідині. Отриману вуглеводневу рідину відділяють від залишкового газу. Ця реакція може бути проведена за один прохід, або частина залишкового газу може бути з'єднана зі свіжим синтезом-газом і повернена в реактор Фішера-Тропша. Будь-який залишковий газ, який не повертається в реактор Фішера-Тропша для подальших реакцій, називається тут хвостовим газом. Залишковий газ, крім водню, що не прореагував, і монооксиду вуглецю, містить деякі легкі вуглеводні, наприклад, парафіни, включаючи метан, етан, бутан, олефіни, такі як пропілен, спирти, як етанол, і сліди інших малих складових, таких як органічні кислоти. Він також звичайно містить небагато двоокису вуглецю, який може бути присутнім в синтезі-газі, що подається на процес Фішера-Тропша і/або утворюватися внаслідок побічних реакцій. Можливо, як результат неповного розділення рідкого вуглеводневого продукту, залишковий газ може також містити невелику частку вищих вуглеводнів, тобто, вуглеводнів, що містять 5 або більше атомів вуглецю. Ці компоненти залишкового газу є цінним джерелом пального.

У даному винаході принаймні частина залишкового газу використовується для спалення в газовій турбіні, щоб забезпечити подачу енергії в процес. Це дає вигоду в виході по енергії процесу і може привести до значної економії вартості установки, оскільки може бути значно скорочена або зовсім усунена потреба в паровій турбіні високого тиску.

Паровий риформінг широко практикується і використовується для отримання потоку водню і синтезу-газу для ряду процесів, таких як отримання аміаку, метанолу і процес Фішера-Тропша.

У процесі парового риформінгу знесірчена вуглеводнева сировина, наприклад, природний газ або неочищена суміш змішуються з паром і проводяться при підвищеній температурі і тиску через прийнятний каталізатор, звичайно перехідний метал, зокрема, нікель, на прийнятній підкладці, наприклад, з оксиду алюмінію, оксиду магнію, двоокису цирконію або глиноземистого цементу. У процесі парового риформінгу будь-які присутні вуглеводні, що містять два або більше атомів вуглецю, перетворюються в монооксид вуглецю і водень, і, крім того, відбуваються зворотні реакції метанування/паровий риформінг і реакції водяного газу. Ступінь, до якого доходять ці зворотні реакції, залежить від умов процесу, наприклад, температури і тиску, складу живлення і активності каталізатора риформінгу. Реакція метанування/паровий риформінг є сильно ендотермічною, і тому для конверсії метану в оксиди вуглецю сприятливі високі температури. З цієї причини паровий риформінг звичайно здійснюють при температурах на виході вище 600°C, звичайно в інтервалі від 650°C до 950°C, пропускаючи суміш сировина/пара через каталізатор первинного парового риформінгу, розташований в трубах, нагрітих ззовні. Крім того, склад отриманого газу залежить від співвідношення між компонентами сировини, тиску і температури. Продукт звичайно містить метан, водень, оксиди вуглецю, пару і який-небудь газ, як азот, який присутній в подачі і який інертний в умовах, що застосовуються. Для синтезу Фішера-Тропша бажано, щоб мольне відношення водню до монооксиду вуглецю складало близько 2 і щоб кількість присутнього діоксиду вуглецю була незначною.

Щоб отримати синтез-газ, більш прийнятний для синтезу Фішера-Тропша, газ первинного риформінгу може зазнавати повторного риформінгу шляхом часткового спалення газу первинного риформінгу, використовуючи прийнятний окислювач, наприклад повітря або кисень. Це підвищує температуру риформінг-газу, який потім в адіабатичних умовах проходить через шар каталізатора повторного риформінгу, знов звичайно з нікелю на прийнятній підкладці, щоб довести склад газу до рівноважного. Повторний риформінг відповідає трьом чинникам: температурі, підвищеній внаслідок часткового спалення і подальшого адіабатичного риформінгу, що приводить до більшого ступеня риформінгу, так що газ повторного риформінгу містить знижену кількість залишкового метану. По-друге, підвищена температура сприятлива для зворотної реакції водяної пари, так що збільшується відношення монооксиду вуглецю до діоксиду вуглецю. По-третє, при частковому спаленні ефективно використовується частина водню, присутнього в риформінг-газі, знижуючи таким чином відношення водню до оксидів вуглецю. Всі разом, ці чинники роблять газ повторного риформінгу, утворений з природного газу як сировини, більш прийнятним для використання як синтез-газ для таких застосувань, як синтез Фішера-Тропша, ніж, якби стадія повторного риформінгу була відсутньою. Також з газу повторного риформінгу може бути витягнуто більше тепла: зокрема, регеноване тепло може бути використане для нагрівання труб установки первинного риформінгу, що містять каталізатор. Таким чином, первинний риформінг може бути здійснений в установці теплообмінного риформінгу, в якій утримуючі каталізатор труби установки риформінгу нагріваються газом повторного риформінгу. Використання як окислювача не повітря, а кисню, забезпечує подальші переваги, оскільки в синтез-газ не вводять інертний азот. Це означає, що можливі як рецикл  $\text{CO}_2$ , який легко може поглинатися з синтез-газу за відсутності азоту, так і рецикл залишкового газу процесу Фішера-Тропша, який не прореагував, що збільшує міру перетворення газу, який подається в рідині процесу Фішера-Тропша. Приклади таких установок риформінгу і процесів, що використовують їх, розкриті, наприклад, в патентах US 4690690 і US 4695442.

У публікації WO 00/09441 описаний процес риформінгу, в якому суміш сировина/пара піддають первинному риформінгу за допомогою каталізатора, розміщеного в нагрітих трубах установки теплообмінного риформінгу, потім отриманий газ первинного риформінгу піддають повторному риформінгу шляхом часткового спалення газу первинного риформінгу газом, що містить кисень, і доводячи отримані газоподібні продукти часткового згоряння до рівноваги на каталізаторі повторного риформінгу, і потім отриманий газ повторного риформінгу використовується для нагрівання труб установки теплообмінного риформінгу. У цій публікації WO 00/09441 двоокис вуглецю відділяють від продукту до або після його використання в синтезі сполук, що містять вуглець, і повертають на живлення установки риформінгу. В одному варіанті виконання, описаному в цій публікації, діоксид вуглецю, що повертається, був частиною залишкового газу процесу синтезу Фішера-Тропша, і додають до сировини - природного газу - до десульфуризації останнього.

У патенті US-A-5733941 описаний процес Фішера-Тропша, в якому синтез-газ виготовляється в установці автотермічного риформінгу. Залишковий газ процесу Фішера-Тропша спалюють і використовують для приведення в дію силової турбіни. Тепло з установки риформінгу проходить через множину теплообмінників, і регенероване тепло використовується для нагрівання пари і попереднього нагрівання вуглеводневого газу, що подається на установку риформінгу, синтез-газу, що подається на процес Фішера-Тропша, і залишкового газу процесу Фішера-Тропша. Хоча залишковий газ використовується для виробництва енергії, все ще залишається необхідність у виробництві пари високого тиску з тепла установки риформінгу.

У патенті US-B-6172124 описаний так званий процес "газ в рідині", в якому залишковий газ процесу Фішера-Тропша використовується для топки в газовій турбіні, яка приводить в дію повітряні компресори, що використовуються в процесі. Синтез-газ виготовляється також в установці автотермічного риформінгу, в якій повітря і пара реагують з вуглеводневим газом, що подається з утворенням суміші синтез-газу, який містить азот, монооксид вуглецю і водень. Тепло, вироблене в установці риформінгу, регенерується з потоку синтез-газу і використовується для отримання пари.

Коли газ повторного риформінгу використовується для нагрівання труб установки теплообмінного риформінгу, в якій відбувається процес первинного риформінгу, тобто коли для отримання синтез-газу використовується установка риформінгу з газовим нагріванням (УРГН), тепло від процесу риформінгу ефективно регенерується без необхідності використання парогенератора високого тиску. Це відрізняється від роботи звичайної автотермічної установки риформінгу, яка описана, наприклад, в патентах US-A-5733941 і US-B-6172124, де тепло від продуктового потоку синтез-газу повинно бути регенеровано в системі теплообмінників і використане для виробництва пари. Хоча використання УРГН для отримання синтез-газу відкриває можливості для зменшення необхідного парогенератора, загальні потреби в енергії процесу "газ в рідині" звичайно вимагають наявності парогенератора для отримання енергії за допомогою парових турбін і т.п. Такий парогенератор може топиться залишковим газом Фішера-Тропша, доповненим іншим джерелом палива, наприклад, природним газом, який інакше міг би використовуватися для отримання синтез-газу. Очевидно, що використання додаткового палива знижує повну конверсію вуглецю процесу "газ в рідині", а необхідність забезпечити виробництво пари збільшує вартість установки.

У патенті EP-A-1197471 описаний спосіб отримання синтез-газу, прийнятний для живлення процесів Фішера-Тропша, в якому вуглеводнева сировина, наприклад, природний газ, реагує з парою і/або киснем, і принаймні частина потреби в парі забезпечується теплообміном від відхідного газу газової турбіни, що приводить в дію повітродоздільну установку, що забезпечує принаймні частину кисню, необхідного для отримання синтез-газу. Оскільки газова турбіна живиться горючим паливним газом, який може містити частину залишкового газу процесу Фішера-Тропша, виробництво синтез-газу не включає первинний риформінг суміші вуглеводнева сировина/пара на каталізаторі, розміщеному в нагрітих трубах установки теплообмінного риформінгу, піддаючи газ, отриманий в первинному риформінгу, повторному риформінгу шляхом часткового спалення газу первинного риформінгу кисневмісним газом і доведення газу, отриманого внаслідок часткового спалення, до рівноваги за допомогою каталізатора повторного риформінгу, а потім використовуючи газ, отриманий у повторному риформінгу для нагрівання труб установки теплообмінного риформінгу.

Було виявлено, що процес "газ в рідині", який використовує такий спосіб отримання синтез-газу, може бути зроблений більш ефективним, коли залишковий газ процесу Фішера-Тропша використовується як паливо в газовій турбіні для генерації енергії.

Відповідно до викладеного, даний винахід відноситься до способу отримання вуглеводнів процесом Фішера-Тропша, що включає:

- a) піддавання суміші газоподібної знесірченої вуглеводневої сировини і пари паровому риформінгу шляхом:
  - i) проходження суміші через каталізатор, розміщений в нагрітих трубах установки теплообмінного риформінгу,
  - ii) піддавання газу, що утворився в первинному риформінгу, повторному риформінгу шляхом часткового спалення газу первинного риформінгу киснем і приведення утворених газоподібних продуктів часткового згоряння до рівноваги за допомогою каталізатора повторного риформінгу, і
  - iii) використання газу, утвореного у повторному риформінгу, для нагрівання труб установки теплообмінного риформінгу для отримання частково охолодженого риформінг-газу,
- b) подальше охолодження частково охолодженого риформінг-газу нижче точки роси пари, щоб сконденсувати воду і відділити сконденсовану воду з отриманням зневодненого синтез-газу,
- c) проходження зневодненого синтез-газу через реакцію синтезу вуглеводнів для отримання потоку продуктів реакції,
- d) розділення принаймні частини потоку продуктів реакції на вуглеводневий потік продукту і потік

залишкового газу,

- е) спалення принаймні частини залишкового газу для отримання робочого газу, і
- ф) використання робочого газу для приведення в дію турбіни для отримання енергії від турбіни.

В іншому аспекті винаходу, запропонована хімічна установка для отримання рідкого вуглеводневого продукту з знесірченої вуглеводневої сировини, що подається на живлення, і пари, що містить:

а) установку первинного теплообмінного риформінгу, яка включає кожух, множину реакційних труб, розміщених всередині вказаного кожуха і, що містять каталізатор риформінгу, і засобу для переміщення теплообмінного середовища всередині кожуха для нагрівання реакційних труб,

б) установку повторного риформінгу, що включає зону згоряння вгору по потоку і зону риформінгу вниз по потоку, що містить шар каталізатора риформінгу, і засоби для введення збагаченого киснем газу і газу первинного риформінгу в зону згоряння,

с) засоби для перенесення газу повторного риформінгу з установки повторного риформінгу в кожух установки первинного риформінгу,

д) засоби для перенесення газу повторного риформінгу з кожуха установки первинного риформінгу в реактор синтезу вуглеводнів за допомогою засобів видалення води,

е) реактор синтезу вуглеводнів,

ф) засоби для розділення потоку синтезованих вуглеводнів, отриманих в реакторі синтезу вуглеводнів, на продуктивний потік рідких вуглеводнів і потік залишкового газу,

г) газотурбінний агрегат, що включає повітряний компресор, камеру згоряння і блок турбіни,

h) засоби для перенесення принаймні частини залишкового газу в камеру згоряння газової турбіни.

Кількість кисню, необхідна для установки повторного риформінгу, визначається двома основними чинниками, а саме, бажаним складом отриманого газу і тепловим балансом установки теплообмінного риформінгу. Так, звичайно збільшення кількості кисню спричиняє зниження відношення  $[H_2]/[CO]$  і зниження частки двоокису вуглецю. З іншого боку, якщо умови підібрані так, що склад продукту і температура підтримуються постійними, збільшення температури, за якої сировина подається на установку теплообмінного риформінгу, знижує потребу в кисні (при постійній температурі подачі кисню). Зниження необхідної кількості кисню вигідне, оскільки це означає, що можна використати меншу, а значить, більш дешеву повітродоздільну установку для отримання кисню. Температура сировини може бути збільшена за допомогою будь-якого прийняттого джерела тепла, яке за необхідності може бути топковим нагрівником, який для спалення може використовувати повітря, а не кисень.

Кисень, який згоряє з газом первинного риформінгу на етапі а) (ii), доставляється шляхом подачі збагаченого киснем газу, який переважно більше ніж на 90%, зокрема >95% є киснем. Збагачений киснем газ переважно виробляється на повітродоздільній установці. Використання збагаченого киснем газу замість повітря для подачі кисню для часткового спалення газу первинного риформінгу скорочує об'єм інертного газу (головним чином азоту), що вводиться в процес. Присутність інертних газів знижує теплоту згоряння палива, тобто, тепловміст утвореного потоку залишкового газу, так що переважно їх мінімізувати.

Реакція синтезу вуглеводнів переважно є процесом Фішера-Тропша (Ф-Т), добре відомим в рівні техніки. У процесі Ф-Т синтез-газ, що містить монооксид вуглецю і водень, реагує в присутності каталізатора, який звичайно є композицією, що містить кобальт і/або залізо. Реактор Ф-Т може бути реактором з нерухомим шаром, реактором з каталізаторною суспензією або іншою прийнятною конфігурацією реактора, відомою фахівцям в даній галузі. Бажаними продуктами є рідкі вуглеводні (Ф-Т-вуглеводні), які відділяють, звичайно на стадії первинного розділення, разом з утвореною водою, від газоподібних продуктів реакції, які містять гази, які не прореагували. Частина потоку газоподібних продуктів реакції звичайно повертається в процес Ф-Т, однак, щоб уникнути утворення інертних газів в процесі, продувальний потік залишкового Ф-Т-газу також відділяють від потоку продуктів реакції.

Реактор Ф-Т вимагає безперервного охолодження, і відведене тепло може використовуватися для генерації пари низького тиску. Принаймні частина потоку залишкового Ф-Т-газу, який містить деяку кількість водню і вуглеводню, використовується для опалювання газотурбінного агрегату для отримання енергії. При бажанні один або більше додаткових продувальних потоків, наприклад, з установки регенерації  $H_2$  або установки гідрокрекінгу, можуть об'єднуватися з потоком залишкового Ф-Т-газу до подачі в камеру згоряння газової турбіни. Інша частина потоку залишкового Ф-Т-газу може повертатися на установку повторного риформінгу, тобто, частина залишкового Ф-Т-газу може подаватися в газ первинного риформінгу до його спалення. Теплота згоряння палива залишкового газу звичайно становить 2000-10000 (британських теплових одиниць) бто/фт і такий рецикл забезпечує корисне джерело палива.

Газова турбіна має звичайну форму і включає повітряний компресор, камеру згоряння і турбінний агрегат, в якому робочі гази розширюються, щоб привести в дію турбіну, і таким чином обертають привідний(і) вал(и). Залишковий газ подається в камеру згоряння газової турбіни, де він спалюється разом з повітрям з повітряного компресора. Тепло переважно регенерується з відхідного газу турбіни і використовується в процесі. Наприклад, теплота, присутня у відхідному газі газової турбіни, може використовуватися для перегрівання пари низького тиску (НТ) з реактора Ф-Т і для постачання теплом системи сатурації робочої пари. Додаткове паливо може спалюватися у витяжному каналі, щоб забезпечити ефективне нагрівання. Перегріта пара НТ використовується для приведення в дію парових турбін. Було виявлено, що парюю НТ може бути вироблена значна кількість енергії.

У переважному виконанні частина повітря з секції повітряного компресора газової турбіни відводиться на повітродоздільну установку, яка подає збагачений киснем робочий газ на установку повторного риформінгу. У цьому випадку в установці передбачені засоби, такі, як трубопровід для транспортування відведеного повітря.

Це має ту перевагу, що знижується потреба в енергії для будь-якого повітряного компресора, який живить повітророздільну установку. Звичайно для живлення повітророздільної установки може бути взято до 20% об'ємного повітряного потоку газотурбінного компресора.

Коли збагачений киснем газ для процесу повторного риформінгу забезпечується повітророздільною установкою, значна кількість небажаного інертного газу (головним чином азоту) також утворюється при підвищеному тиску. Далі, переважно, щоб інертні гази, утворені в процесі розділення повітря, вводилися в газову турбіну, щоб збільшити об'єм газу, який проходить через турбіну і, таким чином, збільшити вихід енергії. У цьому варіанті виконання передбачені трубопроводи, щоб транспортувати газ з повітророздільної установки в газотурбінний агрегат.

Між потоком стиснутого повітря і потоком інертних газів з повітророздільної установки може пройти деякий теплообмін, щоб трохи нагріти інертні гази і охолодити стиснуте повітря перед введенням в газову турбіну. У випадку роботи з введенням інертних газів бажано зрівняти, принаймні приблизно, потоки через газотурбінний компресор і турбіну. Тому мольна швидкість потоку інертного газу, що вводиться в турбіну, і мольна швидкість потоку стиснутого повітря, відведеного від газотурбінного компресора, переважно підтримуються приблизно однаковими.

Енергія, вироблена газовою турбіною, може використовуватися безпосередньо для подачі енергії в ряді технологічних операцій в рамках процесу "газ в рідині". Енергія може бути використана безпосередньо для приведення в дію, наприклад, повітророздільної установки, компресора рециркуляції Ф-Т, компресора залишкового газу або холодильної системи регенерації Ф-Т-вуглеводнів. Частина або вся енергія може бути проведена на генератор змінного струму, щоб отримати електрику, необхідну в процесі.

Якщо необхідно, додаткове вуглеводневе паливо може подаватися в газотурбінний агрегат, якщо тепловміст в залишковому газі недостатній для забезпечення енергії, необхідної для технологічних операцій. Звичайно додаткове паливо може бути природним газом, тому що дуже можливо, щоб подача природного газу була доступна для постачання вуглеводневою сировиною операції риформінгу.

Газотурбінний агрегат вибирається так, щоб він був відповідного розміру і специфікацій для установки, враховуючи існуючі потоки газу і необхідний вихід по енергії. Переважно газова турбіна вибирається так, щоб вона працювала при 80%-100% своїй потужності, щоб максимізувати економічну ефективність установки. Фахівець може, використовуючи свій досвід, вибрати відповідний газотурбінний агрегат для конкретної конструкції установки.

Винахід ілюструється посиланнями на прикладене креслення, яке є схематичною картою технологічного процесу одного варіанту виконання винаходу.

На кресленні суміш знесірченої вуглеводневої сировини, наприклад, природного газу, і пари подається, звичайно при тиску від 10 до 50 абс.бар., по лінії 10 в теплообмінник 12 і звідти по лінії 14 в труби 16, що містять каталізатор, установки теплообмінного риформінгу 18. До введення в труби 16 суміш звичайно нагрівають до температури в інтервалі від 350 до 550°C. Для простоти на кресленні показані тільки три труби, на практиці може бути декілька десятків або сотень таких труб.

Суміш сировина/пара зазнає парового риформінгу в трубах 16, і газ первинного риформінгу залишає установку теплообмінного риформінгу 18 по лінії 20, звичайно при температурі в інтервалі від 600 до 800°C. Газ первинного риформінгу подається по лінії 20 в установку повторного риформінгу 30, в яку кисень надходить по лінії 28. Повітря в трубопроводі 22 стискається повітряним компресором 24 і подається у повітророздільну установку 26, з якої збагачений киснем газ подається по лінії 28 в установку повторного риформінгу 30.

Суміш газу первинного риформінгу і залишкового газу частково згоряє в установці повторного риформінгу і приводиться в рівновагу шляхом проходження через каталізатор повторного риформінгу 32. Газ повторного риформінгу покидає установку повторного риформінгу по лінії 34, звичайно при температурі в інтервалі від 850 до 1150°C.

Тепло регенерується з гарячого газу повторного риформінгу при проходженні газу повторного риформінгу по лінії 34 в міжтрубний простір установки теплообмінного риформінгу 18, тобто газ повторного риформінгу утворює теплообмінне середовище установки теплообмінного риформінгу. Газ повторного риформінгу таким чином охолоджується внаслідок теплообміну з газом, що зазнає риформінгу в трубах 16, і залишає установку теплообмінного риформінгу по лінії 36, звичайно при температурі, на 50-150°C вищій за температуру, при якій суміш вуглеводневої сировина/пара подається в труби 16.

Потім частково охолоджений газ повторного риформінгу охолоджується далі з регенерацією тепла в одному або більше теплообмінниках 38 до температури нижче точки роси води в газі повторного риформінгу. Регенероване тепло може використовуватися для нагрівання сатуратора процесу (не показаний), який забезпечує робочою парою процес синтезу. Охолоджений газ повторного риформінгу потім подається по лінії 40 в сепаратор 42, в якому сконденсована вода відділяється як потік рідкої води 44. Ця вода може повертатися шляхом її нагрівання і контактування вуглеводневої сировини з гарячою водою, що утворилася в сатураторі для отримання суміші вуглеводнів і пари.

Зневоднений газ, що залишився, проводиться потім по лінії 45 в необов'язкову установку розділення водню 46, наприклад, мембранну установку або стадію адсорбції з коливаннями тиску, щоб розділити частину водню в зневодненому газі у вигляді потоку водню 48. Водень з сепаратора водню може бути використаний для гідродесульфуризації початкової вуглеводневої сировини, що подається в установку теплообмінного риформінгу 18. Також, водень з цієї стадії може сполучатися із залишковим Ф-Т-газом перед спаленням в газовій турбіні.

Зневоднений газ, що утворився, з відділеним воднем подається потім по лінії 50 в реактор синтезу Фішера-Тропша 52, і цільовий потік розділяється в розділювальній установці 56 на потік рідких вуглеводнів і

побічної води, як цільовий вуглеводневий потік 58, і потік газоподібних продуктів 61, який також містить гази, які не прореагували. Бажані рідкі вуглеводні потім відділяють від продуктового потоку рідких вуглеводнів 58 (не показано). Пара НТ може утворюватися, прямо або непрямо, в охолоджувачі, необхідному для охолодження реактора Ф-Т, і ця пара може бути перегріта для приведення в дію парових турбін.

Газоподібний цільовий потік 61 повертається в реактор Ф-Т 52 по лінії 50. Залишковий Ф-Т-газ продувають як потік 60 з газоподібного цільового потоку 61, щоб уникнути утворення інертних газів, наприклад, азоту, який може бути присутнім у вуглеводневій сировині як забруднююча домішка і/або часто присутній в малих кількостях як домішка в кисні, що використовується для часткового спалення. Продувальний потік залишкового газу 60 спалюють в камері згоряння 62 газотурбінної установки.

Газотурбінна установка включає повітряний компресор 66, камеру згоряння 62 і турбіну 68. Повітря подається в компресор 66 по лінії 64. Газоподібні продукти згоряння розширюються в турбінній установці 68, проводячи таким чином енергію у валу турбіни. Тепло може бути рекуперовано з витяжного каналу 74 турбіни за допомогою обмінників 78 і використане в процесі для перегрівання пари НТ або нагрівання сатуратора процесу. Додаткове тепло може вводитися у витяжний канал шляхом спалення в каналі додаткового палива з природного газу, введеного з лінії 76.

В одному варіанті виконання винаходу лінія 70 може бути використана для транспортування стиснутого азоту і інших інертних газів з повітророздільної установки на вхід турбіни, щоб збільшити потік газу через турбіну 68. Лінія 72 може використовуватися в іншому виконанні винаходу для транспортування частини стиснутого повітря, виробленого установкою повітряного компресора 66, у повітророздільну установку, що скорочує кількість енергії, необхідної повітряним компресором 24, який забезпечує стиснутим повітрям повітророздільну установку 26.

Далі винахід ілюструється наступним розрахунковим прикладом процесу відповідно до приведеної вище послідовності технологічних операцій. У наступній таблиці приведені тиск (P, в абс.бар), температури (T, в °C) і швидкості потоку (кг/год.) різних компонентів потоків, округлені до найближчого цілого.

Приклади в таблиці показують характеристики процесу "газ в рідину" (ГВР), що виробляє 15000 барелів на день рідкого вуглеводневого продукту Ф-Т. У порівняльному прикладі (а) залишковий Ф-Т-газ спалюють в котлі скидного тепла (з додатковим спаленням природного газу), щоб отримати пару ВТ для виробництва енергії. У випадку (b), який є способом згідно з винаходом, залишковий Ф-Т-газ згоряє в газовій турбіні (з додатковим спаленням природного газу) для виробництва енергії. У випадку (b) процес є в основному тим процесом, що описаний вище і проілюстрований на кресленні. Процес включає необов'язкове введення N<sub>2</sub>, отриманого у повітророздільній установці, в газову турбіну і подачу стиснутого повітря, отриманого в повітряному компресорі газової турбіни, у повітророздільну установку.

Таблица		
	(а) порівняння	(b) винахід
Паливо	(кг/год.)	(кг/год.)
Залишковий Ф-Т-газ	36450	36450
Паливо газової турбіни - природний газ	Немає даних	1497
Паливо топки каналу - природний газ	Немає даних	3514
Паливо котла-утилізатора - природний газ	7955	Немає даних
Генерація пари	(тонн (екв.)/год.)	(тонн (екв.)/год.)
Пара ВТ (40абс.бар)	67	Немає даних
Тат НТ (13абс.бар)	402	402
Вимоги по потужності	74МВт	70МВт
Виробництво енергії	(МВт)	(МВт)
Повітророздільна установка ВТ турбіни	4	Немає даних
Повітророздільна установка НТ турбіни	44,5	44
Турбоприводи компресора	3	3
Турбогенератор змінного струму	22,5	Немає даних
Газова турбіна	Немає даних	23
Загалом	74	70
ККД по вуглецю	75,4%	77,4%
Енергія	8,5ГДж/барель	8,29ГДж/барель

Як можна бачити з таблиці, випадок (b) виявляє поліпшення в ефективності в порівнянні з випадком (a). Крім того, вимоги до виробництва пари ВТ у випадку (b) відсутні, таким чином, капітальні витрати на установку можуть бути відповідно знижені.

## Формула винаходу

1. Спосіб одержання вуглеводнів за процесом Фішера-Тропша, що включає:

а) піддавання суміші газоподібної знесірченої вуглеводневої сировини і пари паровому риформінгу шляхом

5 і) проходження суміші через каталізатор, розміщений в нагрітих трубах установки теплообмінного риформінгу,

іі) піддавання газу, утворюваного в первинному риформінгу, вторинному риформінгу шляхом часткового спалення газу первинного риформінгу збагаченим киснем газом, що містить до 90 % кисню, і приведення утворених газоподібних продуктів часткового згоряння до рівноваги за допомогою каталізатора вторинного риформінгу, та

10 ііі) використання газу, утворюваного у вторинному риформінгу, для нагрівання труб установки теплообмінного риформінгу для одержання частково охолодженого риформінг-газу,

б) подальше охолодження частково охолодженого риформінг-газу нижче точки роси пари для конденсації води і відділення сконденсованої води для одержання зневодненого синтез-газу,

15 с) здійснення реакції синтезу вуглеводнів за участю зневодненого синтез-газу з утворенням потоку продуктів реакції,

д) розділення принаймні частини потоку продуктів реакції на вуглеводневий потік продукту і потік залишкового газу,

е) спалення принаймні частини залишкового газу для одержання робочого газу та

20 ф) використання робочого газу для приведення в дію турбіни для одержання енергії для процесу.

2. Спосіб за п. 1, в якому збагачений киснем газ одержують у повітродільній установці, а азот, одержаний в повітродільній установці, подають в турбіну.

3. Спосіб за п. 1 або 2, в якому турбіна є частиною комплексного газотурбінного агрегату, що включає повітряний компресор для подачі стиснутого повітря для використання в газотурбінному агрегаті, камеру згоряння і турбіну.

25 4. Спосіб за п. 3, в якому частину стиснутого повітря подають у повітродільну установку.

5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому відхідні гази з газової турбіни пропускають через теплообмінник для регенерування тепла з використанням його в процесі.

6. Установка для одержання рідкого вуглеводневого продукту зі знесірченої вуглеводневої сировини і пари, що містить:

30 а) установку первинного теплообмінного риформінгу, яка включає кожух, множину реакційних труб, які розміщені всередині кожуха та містять каталізатор риформінгу, і засоби для переміщення теплообмінного середовища всередині кожуха для нагрівання реакційних труб,

35 б) установку повторного риформінгу, що включає зону згоряння вгору за потоком та зону риформінгу вниз за потоком, що містить шар каталізатора риформінгу, і засоби для введення збагаченого киснем газу, що містить до 90 % кисню, і газу первинного риформінгу в зону згоряння,

с) засоби для перенесення газу вторинного риформінгу з установки вторинного риформінгу в міжтрубний простір установки первинного риформінгу,

40 д) засоби для перенесення газу вторинного риформінгу з міжтрубного простору установки первинного риформінгу в реактор синтезу вуглеводнів за допомогою засобів вилучення води,

е) реактор синтезу вуглеводнів,

ф) засоби для розділення потоку синтезованих вуглеводнів, одержаних в реакторі синтезу вуглеводнів, на продуктивний потік рідких вуглеводнів та потік залишкового газу,

45 г) газотурбінний агрегат, що включає повітряний компресор, камеру згоряння і блок турбіни,

г) засоби для перенесення принаймні частини вказаного залишкового газу в камеру згоряння газової турбіни.

7. Установка за п. 6, що додатково містить повітродільну установку для розділення повітря на збагачений киснем газ для подачі в установку повторного риформінгу і азотовмісний газ.

8. Установка за п. 7, що додатково містить засоби для введення азотовмісного газу в газотурбінний агрегат.

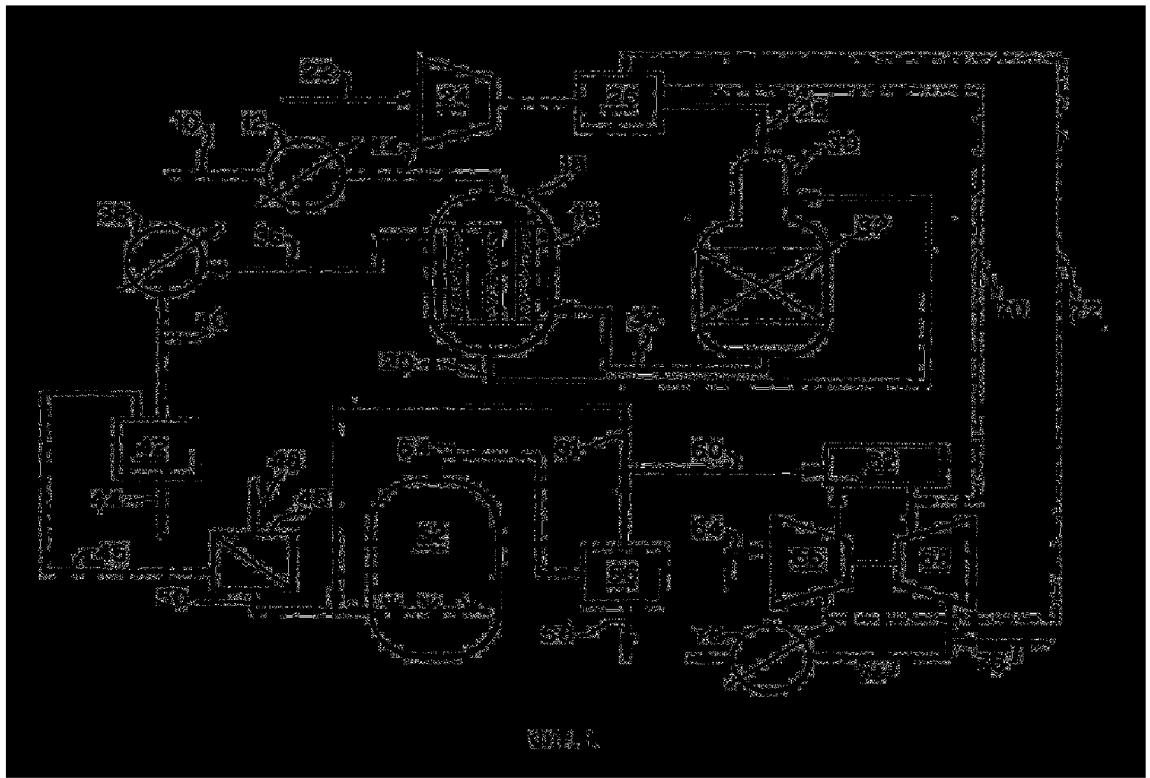
50 9. Установка за пп. 7 або 8, що додатково містить засоби для введення стиснутого повітря, одержаного в повітряному компресорі, в газотурбінний агрегат.

55

60

65

U A 7 7 4 9 1 C 2



Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2006, N 12, 15.12.2006. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

U A 7 7 4 9 1 C 2