

Данное изобретение относится к получению углеводородов процессом Фишера-Тропша и к получению синтез-газа для него. Синтез-газ содержит водород и оксиды углерода и производится путем парового риформинга и частичного окисления углеводородного сырья.

Паровой риформинг и частичное окисление являются широко практикуемыми и используются для получения водородных потоков и синтез-газа для ряда процессов, таких как производство аммиака, метанола, а также для процесса Фишера-Тропша. В процессе парового риформинга обессеренное углеводородное сырье, например, метан, природный газ или нефть, смешивают с водяным паром и пропускают при повышенных температуре и давлении через подходящий катализатор, обычно переходный металл, особенно никель, на подходящем носителе. Водяной пар часто получают посредством сатуратора, где вода контактирует с предварительно нагретым углеводородным сырьем. Для таких применений, как синтез Фишера-Тропша, желательно, чтобы молярное отношение водорода к монооксиду углерода в полученном синтез-газе составляло примерно 2 и количество присутствующего диоксида углерода было небольшим.

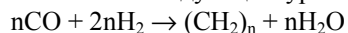
Поэтому для того чтобы получить синтез-газ, более подходящий для синтеза Фишера-Тропша, газ парового риформинга может быть подвергнут частичному сжиганию с использованием подходящего окислителя, например воздуха или кислорода. Это повышает температуру подвергнутого частичному риформингу газа, который затем предпочтительно пропускают в адиабатических условиях через слой катализатора парового риформинга, обычно, опять-таки, никель на подходящем носителе, чтобы довести состав газа до равновесия.

Начальная стадия парового риформинга может быть проведена в одну или несколько стадий адиабатического низкотемпературного парового риформинга, где смесь углеводород/водяной пар пропускают в адиабатических условиях через слой катализатора парового риформинга в процессе, известном как предриформинг, или смесь водяной пар/углеводород может быть пропущена через обогреваемые извне трубки, содержащие катализатор парового риформинга в теплообменнике-реакторе парового риформинга, в процессе, известном как первичный риформинг. Если необходимо, поток газа предриформинга может быть подвергнут впоследствии первичному риформингу. Когда газом, подаваемым на стадию частичного сжигания, является смесь углеводород/пар или газ предриформинга, последующий процесс частичного сжигания/парового риформинга известен как автотермический риформинг, а если подаваемым газом является газ первичного риформинга, последующий процесс известен как вторичный риформинг. Принципиальная разница между процессами автотермического и вторичного риформинга заключается в составе, например, в содержании водорода, и в температуре подвергнутого частичному риформингу газа, подаваемого на стадию частичного сжигания. Обычно газ предриформинга, подаваемый на автотермический риформинг, должен содержать менее 10%, не более 20 об.% водорода и иметь температуру ниже 650°C, тогда как газ первичного риформинга, подаваемый в реактор вторичного риформинга, должен содержать более 10 об.% водорода и иметь температуру выше 650°C. Автотермический или вторичный риформинг служит трем целям.

Повышенная температура, являющаяся результатом частичного сжигания и последующего адиабатического парового риформинга, приводит к более глубокому риформингу так, что подвергнутый риформингу газ содержит пониженную долю остаточного углеводорода (метана). Во-вторых, повышенная температура благоприятствует обратному сдвигу реакции так, что отношение монооксида углерода к диоксиду углерода возрастает. В-третьих, частичное сгорание эффективно потребляет часть водорода, присутствующего в газе парового риформинга, снижая, таким образом, отношение водорода к оксидам углерода. В сочетании эти факторы делают газ автотермического/вторичного риформинга, образованный из природного газа как сырья, более пригодным для использования в качестве синтез-газа для такого применения как синтез Фишера-Тропша, чем если бы автотермический/вторичный синтез не был включен.

Кроме того, от газа автотермического/вторичного риформинга может быть отобрано высокотемпературное тепло, в частности, отобранное тепло может быть использовано для нагрева содержащих катализатор трубок реактора первичного риформинга. Так, первичный риформинг может быть осуществлен в теплообменнике-реакторе риформинга, в котором содержащие катализатор трубки реактора риформинга нагревают газом вторичного риформинга. Примеры таких реакторов риформинга и использующих их процессов описаны, например, в US 4690690 и US 4695442.

Процесс Фишера-Тропша производит углеводороды из потока синтез-газа. Вода является побочным продуктом реакции, которая может быть описана следующим уравнением:



Авторы обнаружили, что эффективность таких процессов синтеза углеводородов может быть увеличена использованием по меньшей мере части совместно образующейся в процессе Фишера-Тропша воды в сатураторе для получения водяного пара для процесса парового риформинга. Кроме того, попутно образующаяся в процессе Фишера-Тропша вода может содержать значительные количества окисленных углеводородов, таких как спирты, альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты. Они вызывают необходимость последующей обработки сточной воды. Путем возврата совместно образующейся в процессе Фишера-Тропша воды в процесс риформинга настоящее изобретение с выгодой возвращает оксигенаты в

процесс риформинга как источник водорода и оксидов углерода, а также уменьшает необходимость обработки сточной воды.

Соответственно, настоящее изобретение предлагает способ получения углеводородов, включающий:

- a) каталитический паровой риформинг смеси углеводородного сырья и водяного пара с образованием подвергнутого частичному риформингу газа;
- b) частичное сжигание подвергнутого частичному риформингу газа с кислородсодержащим газом и доведение частично сожженного газа до равновесия над катализатором парового риформинга с образованием подвергнутой риформингу газовой смеси;
- c) охлаждение подвергнутой риформингу газовой смеси до температуры ниже точки росы водяного пара в ней для конденсации воды и отделение сконденсированной воды для получения обезвоженного синтез-газа;
- d) синтез углеводородов из указанного обезвоженного синтез-газа в реакции Фишера-Тропша и
- e) отделение углеводородов от попутно образующейся воды, отличающееся тем, что по меньшей мере часть указанной попутно образовавшейся воды вводят в сатуратор, где она контактирует с углеводородным сырьем, чтобы обеспечить по меньшей мере часть смеси углеводородного сырья и водяного пара, подвергаемой каталитическому паровому риформингу.

В одном осуществлении настоящего изобретения процесс риформинга для получения подвергнутой риформингу газовой смеси включает, по меньшей мере, одностадийный (предпочтительно одно- или двухстадийный) адиабатический паровой риформинг смеси углеводородное сырье/водяной пар, известный также как предриформинг, и затем подачу газа предриформинга в виде питания автотермический реактор риформинга, где его частично сжигают с кислородсодержащим газом, и частично сожженный газ проходит через слой катализатора парового риформинга.

В другом осуществлении настоящего изобретения паровой риформинг осуществляют, используя теплообменник-реактор риформинга, и способ получения подвергнутой риформингу газовой смеси включает паровой риформинг смеси углеводородного сырья и водяного пара при пропускании смеси через катализатор, расположенный в обогреваемых снаружи трубках в теплообменнике-реакторе риформинга, с образованием газа первичного риформинга, вторичный риформинг газа первичного риформинга путем частичного сжигания смеси газа первичного риформинга с кислородсодержащим газом и доведения полученного газа частичного сгорания до равновесия над катализатором вторичного риформинга для образования подвергнутой риформингу газовой смеси. Теплообменной средой для обогреваемых извне трубок теплообменника-реактора риформинга может быть сжигаемое углеводородное топливо, топливный газ или газ первичного риформинга, который был подвергнут вторичному риформингу. Предпочтительно теплообменной средой является газовая смесь вторичного риформинга, которую используют для нагрева трубок теплообменника-реактора риформинга, получая при этом частично охлажденную подвергнутой риформингу газовую смесь. В одном типе теплообменника-реактора риформинга катализатор помещен в трубки, проходящие между парой трубных решеток через зону теплообмена. Реагенты подаются в зону выше верхней трубной решетки и проходят через трубки и в зону ниже нижней трубной решетки. Греющая среда проходит через зону между двумя трубными решетками. Теплообменники-реакторы риформинга такого типа описаны в GB 1578270 и WO 97/05947.

Другим типом теплообменника-реактора риформинга, который может быть использован, является теплообменник-реактор риформинга с двойными трубками, описанный в US 4910228, где каждая из трубок реактора риформинга включает внешнюю трубку, имеющую закрытый конец, и внутреннюю трубку, расположенную концентрично внешней трубке и соединяющуюся с кольцевым зазором между внутренней и внешней трубками на закрытом конце внешней трубки, с катализатором парового риформинга, помещенным в указанный кольцевой зазор. Внешнюю поверхность наружных трубок нагревают газом вторичного риформинга. Смесь углеводородного сырья, диоксида углерода и водяного пара подают в конец внешних трубок, удаленный от указанного закрытого конца, так, что смесь проходит через указанный кольцевой зазор и подвергается паровому риформингу, и затем проходит через внутреннюю трубку. Как и в случае реактора риформинга с двойными трубками, описанном в US 4910228, в настоящем изобретении предпочтительно обеспечивают изоляцию стенок внутренней трубки.

В способе по изобретению сырьем может быть любое газообразное или низкокипящее углеводородное сырье, такое как природный газ или нефтяной газ. Это предпочтительно метан или природный газ, содержащий существенную долю, например, выше 90 об.% метана. Если сырье содержит сернистые соединения, то перед компрессией или предпочтительно после нее сырье подвергают обессериванию, например, гидродесульфуризацией и абсорбцией сероводорода с использованием подходящих абсорбентов, например, слоя оксида цинка. Сырье обычно сжимают до давления в интервале 10-100 бар абс., предпочтительно 20-60 бар абс.

Углеводород может быть предварительно нагрет до подходящей температуры и введен в контакт с водой, которая часто нагрета, чтобы генерировать смесь водяной пар-углеводород. Ввод пара осуществляют насыщением сырья, контактом последнего с потоком нагретой воды в сатураторе. Вода, использованная для генерирования смеси водяной пар-углеводород, является по меньшей мере частью воды, по-

путно образующейся в реакции Фишера-Тропша синтеза углеводородов, вводимой с синтез-газом, образованным в процессе риформинга. Предпочтительно всю совместно образующуюся в процессе синтеза углеводородов воду вводят в сатуратор, где присутствующие оксигенированные углеводороды часто будут кипеть как низкокипящие азеотропы с водой, уменьшая, таким образом, количество оксигенатов в оставшейся воде. Для воды, которая не выкипает с образованием пара, тем самым уменьшается количество оксигенированных углеводородов в ней по сравнению с водой, попутно образовавшейся в процессе Фишера-Тропша. Соответственно, необходимость обработки сточных вод для такой воды уменьшается.

Количество генерированного водяного пара предпочтительно является таким, чтобы получить паровое число от 0,5 до 2, обычно от 1 до 2, т.е. от 1 до 2 моль пара водяного пара на грамм-атом углерода в углеводородном сырье. Количество водяного пара предпочтительно является минимизированным, так как это приводит к более низким затратам, более эффективному процессу. Предпочтительно, чтобы паровое число было ниже 1,5, более предпочтительно 0,5-1,0.

После насыщения смесь углеводородное сырье/водяной пар подвергают стадии парового риформинга, которая может быть одной или несколькими (предпочтительно одной или двумя) стадиями предриформинга или первичного парового риформинга для образования подвергнутого частичному риформингу газа. Предпочтительно стадия парового риформинга включает первичный паровой риформинг в теплообменнике-реакторе риформинга. Перед подачей в теплообменник-реактор риформинга смесь углеводородное сырье/водяной пар может быть подвергнута стадии адиабатического низкотемпературного риформинга. В таком процессе смесь углеводород/водяной пар обычно нагревают до температуры в интервале 350-650°C, предпочтительно 400-650°C и затем пропускают ее в адиабатических условиях через слой подходящего катализатора, обычно никелевого катализатора на носителе, имеющего высокое содержание никеля, например выше 40 мас.%. Во время такой стадии адиабатического низкотемпературного риформинга любые углеводороды выше метана реагируют с водяным паром, давая смесь метана, оксидов углерода и водорода. Использование такой стадии адиабатического риформинга, обычно называемой предриформингом, желательно, чтобы гарантировать, что питание теплообменника-реактора риформинга не содержит никаких углеводородов выше метана и также содержит достаточное количество водорода. Это желательно для того, чтобы минимизировать риск образования кокса на катализаторе в теплообменнике-реакторе риформинга.

После любой такой стадии предриформинга смесь дополнительно нагревают, если требуется, до температуры входа в теплообменник-реактор риформинга, которая обычно находится в интервале 300-500°C. Затем смесь проходит через заполненные катализатором трубки теплообменника-реактора риформинга. Во время прохождения через катализатор риформинга имеет место эндотермическая реакция риформинга, причем тепло, требуемое для реакции, обеспечивают сожженным топливным газом или, предпочтительно, газом вторичного риформинга, протекающим мимо внешней поверхности внешних трубок. Катализатором первичного риформинга может быть никель, нанесенный на термостойкий носитель, такой как кольца или таблетки из кальцийалюминатного цемента, окиси алюминия, окиси титана, окиси циркония и т.п. Альтернативно может быть использован катализатор с комбинацией никеля и драгоценного металла. Например, часть никелевого катализатора может быть заменена катализатором с драгоценным металлом, таким как катализатор на основе рутения.

Температура полученного подвергнутого частичному риформингу газа предпочтительно находится в интервале 650-850°C.

Подвергнутый частичному риформингу газ затем подвергают стадии частичного сжигания. Подвергнутый частичному риформингу газ, подаваемый в аппарат частичного сжигания, может, предпочтительно, дополнительно включать хвостовой (остаточный) газ синтеза Фишера-Тропша и/или диоксид углерода, извлеченный из синтез-газа. Когда для получения потока подвергнутого риформингу газа используют первичный и вторичный риформинг, может быть также желательно, для уменьшения нагрузки на первичный риформинг, обходить часть потока углеводорода (или смеси углеводород/водяной пар) мимо первичного риформинга и подавать ее напрямую на реактор вторичного риформинга. При образовании потока питания для стадии частичного сжигания хвостовой газ синтеза Фишера-Тропша и/или диоксид углерода, и/или второй углеводородный поток могут быть объединены по отдельности в любом порядке с подвергнутым частичному риформингу газом или, если требуется, могут быть предварительно смешаны, перед тем, как быть поданными в подвергнутый частичному риформингу газ. Однако если хвостовой газ и углеводородный байпас объединяют с подвергнутым частичному риформингу газом, предварительное смешение хвостового газа и второго углеводородного потока имеет преимущество в том, что, если необходимо, они могут быть нагреты вместе в одном теплообменнике, а не в двух теплообменниках. Каким бы путем не были добавлены второй углеводородный поток и хвостовой газ синтеза Фишера-Тропша, предпочтительным, с целью избежания разложения в них углеводородов, чтобы они не нагревались до температуры, превышающей 420°C до объединения с подвергнутым частичному риформингу газом. В качестве альтернативы добавлению хвостового газа процесса Фишера-Тропша к подвергнутому частичному риформингу газу в условиях низкого парового числа, когда хвостовой газ содержит углеводороды, отличные от метана, может быть желательно добавлять хвостовой газ к смеси углеводо-

род-водяной пар, чтобы избежать отложения кокса в реакторе вторичного/автотермического риформинга.

На стадии сжигания поток сырья, включающий подвергнутый частичному риформингу газ, подвергают затем частичному сжиганию с газом, содержащим свободный кислород, подаваемым через устройство горелки. Несмотря на то, что к кислородсодержащему газу может быть добавлено некоторое количество водяного пара, предпочтительно это количество должно быть минимизировано, так чтобы было достигнуто общее низкое паровое число для процесса риформинга. Газом, содержащим свободный кислород, предпочтительно является практически чистый кислород, например кислород, содержащий менее 5% азота. Однако если присутствие значительного количества инертных компонентов допустимо, газом, содержащим свободный кислород, может быть воздух или обогащенный воздух. Когда газом, содержащим свободный кислород, является практически чистый кислород, по причинам, связанным с металлургией, он предпочтительно подается в реактор вторичного риформинга при температуре ниже примерно 250°C.

Количество кислорода, подаваемого на стадию частичного сжигания, может варьироваться для того, чтобы влиять на состав подвергнутой риформингу газовой смеси. Когда стадия частичного сжигания является частью процесса вторичного риформинга, и полученную подвергнутую риформингу газовую смесь используют для нагрева трубок теплообменника-реактора риформинга, количество кислорода, подаваемого на стадию частичного сгорания, может использоваться также для регулирования теплового баланса теплообменника-реактора риформинга. В общих чертах, увеличение количества кислорода, увеличивающее, тем самым, температуру подвергнутого риформингу газа, покидающего реактор вторичного риформинга, вызывает снижение отношения $[H_2]/[CO]$ и снижение доли диоксида углерода. Альтернативно, если условия заданы так, что состав и температура продукта поддерживаются постоянными, повышение температуры, при которой сырье вводят в теплообменник-реактор риформинга, уменьшает количество требуемого кислорода (при постоянной температуре подачи кислорода). Снижение требуемого количества кислорода является выгодным, поскольку означает, что для получения кислорода может быть применена меньшая и, следовательно, более дешевая установка разделения воздуха. Температура питания может быть повышена за счет любого подходящего источника тепла, которым может быть, если необходимо, огневой нагреватель, который, разумеется, может использовать воздух, а не кислород. Количество добавленного кислородсодержащего газа предпочтительно является таким, чтобы на 100 грамматомов углерода в углеводородном сырье было добавлено от 40 до 70, предпочтительно от 40 до 60 моль кислорода. Реакции частичного сгорания могут поднять температуру газа газовой смеси до температуры между 1000 и 1700°C, часто между 1000 и 1500°C.

Затем горячий газ после частичного сгорания проходит через слой катализатора парового риформинга с образованием подвергнутой риформингу газовой смеси. Катализатором парового риформинга обычно является никель, нанесенный на термостойкий носитель, такой как кольца или таблетки из кальцийалюминатного цемента, окиси алюминия, окиси титана, окиси циркония и т.п. Газ после частичного сжигания охлаждается, когда он проходит через слой катализатора парового риформинга. Как указано выше, температура подвергнутого риформингу газа может регулироваться количеством кислорода, добавленного для стадии частичного сжигания. Предпочтительно количество добавленного кислорода является таким, чтобы подвергнутая риформингу газовая смесь покидала катализатор парового риформинга при температуре в интервале 800-1050°C.

Как указано выше, подвергнутая риформингу газовая смесь может быть потом использована для обеспечения тепла, требуемого для стадии первичного риформинга путем использования газа вторичного риформинга в качестве горячего газа, протекающего мимо трубок теплообменника-реактора риформинга. Во время этого теплообмена подвергнутая риформингу газовая смесь охлаждается за счет передачи тепла к газу, подвергающемуся первичному риформингу. Предпочтительно газ вторичного риформинга охлаждается на несколько сотен градусов по Цельсию, но, конечно, он должен покидать теплообменник-реактор риформинга при температуре, несколько более высокой, чем температура, при которой смесь углеводородное сырье/водяной пар подается в теплообменник-реактор риформинга. Предпочтительно охлажденная подвергнутая риформингу газовая смесь покидает теплообменник-реактор риформинга при температуре в интервале 500-650°C.

Для того чтобы удалить из подвергнутой риформингу газовой смеси воду, ее потом охлаждают, используя один или несколько теплообменников, до температуры ниже точки росы водяного пара, при которой вода конденсируется. Такое охлаждение может быть осуществлено с использованием потока холодной воды и/или теплообмена через стенку. Водный конденсат отделяют от охлажденной подвергнутой риформингу газовой смеси, используя, например, сепаратор. Тепло, регенерированное при этом охлаждении, может быть применено на стадии парового риформинга. Как описано здесь ниже, регенерированное тепло может дополнительно или альтернативно быть использовано на стадии извлечения диоксида углерода.

Поскольку по меньшей мере часть водяного пара для процесса риформинга обеспечивается подачей по меньшей мере части попутно образовавшейся в процессе Фишера-Тропша воды в сатуратор, во время процедур пуска или останова процесса или во время значительных отклонений процесса водяной пар

может дополнительно обеспечиваться кипением воды из других источников. Одним особо подходящим источником является конденсат, отделенный от охлажденной подвергнутой риформингу газовой смеси. Водяной пар может быть обеспечен подачей конденсата процесса в сатуратор или добавлением водяного пара в смесь водяной пар/углеводород.

Обычно обезвоженный синтез-газ содержит от 5 до 15 об.% диоксида углерода (на сухой газ). В одном осуществлении изобретения после отделения сконденсировавшейся воды от обезвоженного синтез-газа до стадии синтеза Фишера-Тропша может быть отделен диоксид углерода и возвращен на получение синтез-газа. Такой рецикл диоксида углерода является предпочтительным, поскольку он предоставляет средство регулирования соотношения $[H_2]/[CO]$ для достижения оптимального для синтеза Фишера-Тропша значения около 2. Предпочтительно количество рециркулирующего диоксида углерода максимизировано до количества, которое необходимо для достижения этого соотношения. Обычно оно может составлять по меньшей мере 75%, предпочтительно по меньшей мере 90% от количества диоксида углерода в обезвоженном синтез-газе. Поток рециклового диоксида углерода может быть добавлен к углеводородному сырью, но предпочтительно добавлен к подвергнутой частичному риформингу газовой смеси перед ее частичным сжиганием. Когда рецикловый диоксид углерода (либо в виде диоксида углерода, выделенного из синтез-газа перед синтезом углеводородов, либо в виде рециклового хвостового газа синтеза Фишера-Тропша) добавляют к подвергнутому частичному риформингу газу, а не к углеводородному сырью, до парового риформинга, имеется преимущество в том, что процесс парового риформинга может проводиться при меньшем паровом числе.

Диоксид углерода может быть выделен обычным "мокрым" способом или, альтернативно, может быть применен способ адсорбции с разностью давлений. В обычном "мокрым" способе газ вторичного риформинга обезвоживают и затем приводят в контакт с потоком подходящего жидкого абсорбента, такого как раствор амина, в частности, метилдиэтанолamina (МДЭА), так, что диоксид углерода абсорбируется жидкостью, давая насыщенный жидкий абсорбент и газовый поток, имеющий пониженное содержание диоксида углерода. Затем насыщенный жидкий абсорбент регенерируют, например, нагреванием, для того, чтобы десорбировать диоксид углерода и получить регенерированную жидкость, которую затем подают в рецикл на стадию абсорбции диоксида углерода.

Альтернативно или же в дополнение к стадии выделения и рециркуляции диоксида углерода перед тем, как обезвоженный синтез-газ подают на стадию синтеза углеводородов Фишера-Тропша, он может быть подвергнут стадии отделения углеводородов, например, через мембрану, для того, чтобы получить чистый водород для других целей, например, гидрокрекинга или гидродесульфуризации углеводородного сырья. В этой ситуации рецикл хвостового газа, если он применяется (в отсутствие выделения и рецикла диоксида углерода), или рецикловый поток диоксида углерода, если он применяется, регулируют, чтобы получить отношение $[H_2]/[CO]$, которое выше, чем оптимальное для синтеза Фишера-Тропша, так чтобы после отделения требуемого количества водорода полученный синтез-газ имел отношение $[H_2]/[CO]$ около 2.

В процессе Фишера-Тропша синтез-газ, содержащий моноксид углерода и водород, реагирует в присутствии катализатора, которым обычно является композиция, содержащая кобальт и/или железо. Способ может быть осуществлен с использованием одного или нескольких неподвижных слоев катализатора или с использованием движущегося катализатора, например, взвеси катализатора в жидком углеводороде, например, одного или нескольких колонных реакторов с барботажем суспензии. Синтезированные углеводородную жидкость и попутно образовавшуюся воду отделяют от остаточного газа. Если попутно образовавшаяся вода генерирована в более чем одном реакторе или слое, вода может быть извлечена после каждого реактора или слоя и объединена, чтобы получить попутно образовавшуюся воду, направляемую в сатуратор. Реакция может проводиться за один проход, или часть остаточного газа может быть объединена со свежим синтез-газом и подана в рецикл в реактор процесса Фишера-Тропша. Любой остаточный газ, который не подается в рецикл в реактор процесса Фишера-Тропша для дополнительной реакции, называется здесь хвостовым газом. Поскольку реакция синтез-газа является неполной, хвостовой газ будет содержать некоторое количество водорода и монооксида углерода. В дополнение, хвостовой газ может содержать также некоторое количество легких углеводородов, например, парафинов, включая метан, этан, бутан, олефинов, таких как пропилен, спиртов, таких как этанол, и следы других примесных компонентов, таких как органические кислоты. Он будет, в общем случае, содержать также небольшую долю высших углеводородов, т.е. углеводородов, содержащих 5 или более атомов углерода. Эти компоненты хвостового газа представляют ценный источник углерода и водорода. Поэтому хвостовой газ может быть желательно подавать в рецикл в процесс риформинга подачей его в смесь углеводород/водяной пар или в подвергнутый частичному риформингу газ. В одном предпочтительном осуществлении часть хвостового газа добавляют к подвергнутому первичному риформингу газу перед его частичным сгоранием, т.е. добавляют хвостовой газ к подвергнутой частичному риформингу газовой смеси перед ее частичным сжиганием. Чтобы избежать нежелательного накопления инертных компонентов, желательно утилизировать хвостовой газ только в случае, когда стадия частичного сгорания осуществляется с использованием практически чистого кислорода. Количество хвостового газа, которое может

быть рециркулировано, предпочтительно составляет от 5 до 10% от объема хвостового газа, образовавшегося на стадии синтеза Фишера-Тропша.

Синтезированный углеводородный продукт отделяют от совместно образовавшейся воды. Это может быть достигнуто использованием одного или нескольких сепараторов и известных специалистам методов. Попутно образовавшаяся вода часто содержит окисгенированные углеводородные побочные продукты, такие как спирты, альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты. В настоящем изобретении по меньшей мере часть попутно образовавшейся воды направляют в сатуратор, где она контактирует с углеводородным сырьем, образуя по меньшей мере часть смеси углеводород/водяной пар, подаваемой на стадию парового риформинга процесса генерирования синтез-газа. Предпочтительно >50%, более предпочтительно >75%, наиболее предпочтительно >90%, в особенности >99 мас.% попутно образовавшейся воды подают в сатуратор. Предпочтительно перед тем как подать попутно образовавшуюся воду в сатуратор, ее предварительно обрабатывают, чтобы уменьшить забивку или коррозию в сатураторе и теплообменниках воды, например, пропусканием воды через фильтры и/или корректировкой ее pH.

Попутно образовавшаяся вода, подаваемая в сатуратор, который не превращает ее в пар, обедняется окисгенированными углеводородами и может быть извлечена и направлена на обработку сточной воды вторичного риформинга.

В одном осуществлении, где применяются стадии первичного и вторичного риформинга, углеводородное сырье с водяным паром или без него может быть разделено на два потока и добавлено порознь на стадии парового риформинга и частичного окисления процесса генерирования синтез-газа. Поэтому, если желательно, второй углеводородный поток может обходить стадию парового риформинга и добавляться к газовой смеси первичного риформинга перед его сжиганием. Если это сделано, второй углеводородный поток включает от 5 до 50 об.%, предпочтительно от 5 до 40 об.% и наиболее предпочтительно от 5 до 30 об.% углеводородного сырья. Количества меньше 5 об.% дают слишком мало преимуществ, тогда как количества больше 50% менее привлекательны экономически из-за являющегося следствием увеличения величины и стоимости реактора парового риформинга или повышенной потребности в кислороде на стадии частичного сгорания. При байпасировании части углеводородного сырья в газ первичного риформинга может быть возможно осуществлять процесс при более низком общем паровом числе без риска отложения кокса на катализаторе риформинга в реакторе первичного риформинга.

Изобретение поясняется ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых

фиг. 1 представляет принципиальную технологическую схему одного осуществления изобретения, в котором используют первичный и вторичный реактор риформинга, где к газу первичного риформинга добавляют хвостовой газ процесса Фишера-Тропша,

фиг. 2 - принципиальную технологическую схему второго осуществления изобретения с использованием первичного и вторичного реактора риформинга, где в добавление к хвостовому газу процесса Фишера-Тропша к газу первичного риформинга добавляют углеводородное сырье и диоксид углерода, отделенный от газа вторичного риформинга, и

фиг. 3 - принципиальную технологическую схему осуществления изобретения с использованием реактора предриформинга в сочетании с реактором автотермического риформинга, в котором отделенную сточную воду направляют в рецикл в сатуратор сырьевого потока.

На фиг. 1 предварительно нагретое углеводородное сырье, например, обессеренный природный газ, содержащий более 90 об.% метана, подают по линии 10 в сатуратор 14, где он контактирует с горячей водой, подаваемой по линии 16. Горячая сточная вода выводится по линии 18 и, если требуется, может быть возвращена в цикл. Полученную смесь углеводорода и водяного пара подают обычно под давлением в интервале 10-60 бар абс. по линии 20 в теплообменник 22 и отсюда по линии 24 в содержащие катализатор трубки 26 теплообменника-реактора 28 риформинга. Если необходимо, к потоку смеси углеводорода может быть добавлен подпитывающий водяной пар, например, по линии 15 до теплообменника 22. Смесь обычно нагревают до температуры в интервале от 300 до 500°C перед вводом в трубки 26. Для простоты на чертеже показана только одна трубка, на практике может быть несколько десятков или сотен таких трубок. Смесь сырье/водяной пар подвергают первичному паровому риформингу в трубках 26, и газ после первичного риформинга покидает теплообменник-реактор риформинга 28 по линии 30 обычно при температуре в интервале от 650 до 850°C. Газ после первичного риформинга в линии 30 смешивают с хвостовым газом синтеза Фишера-Тропша (будет описан далее), подаваемым по линии 32. Полученную смесь газ после первичного риформинга/хвостовой газ синтеза Фишера-Тропша затем направляют по линии 34 в реактор 42 вторичного риформинга, в который по линии 44 подают кислород.

Поток питания реактора вторичного риформинга частично сгорает в реакторе вторичного риформинга и доводится до равновесия пропусканием через слой катализатора вторичного риформинга. Газ после вторичного риформинга покидает реактор вторичного риформинга по линии 46 обычно при температуре в интервале от 900 до 1050°C.

Тепло отводят от горячего газа после вторичного риформинга, пропуская газ после вторичного риформинга по линии 46 в межтрубное пространство теплообменника-реактора риформинга так, чтобы газ после вторичного риформинга образовал нагревающую среду теплообменника-реактора риформинга. Газ после вторичного риформинга охлаждается, таким образом, за счет теплообмена с газом, подвергаю-

щимся риформингу в трубках 26, и покидает теплообменник-реактор риформинга по линии 48 обычно при температуре на 50-200°C выше температуры, при которой первую смесь поток углеводорода/водяной пар подают в трубки 26. Частично охлажденный газ после вторичного риформинга затем охлаждают дополнительно отбором тепла в одном или нескольких теплообменниках 50 до температуры ниже точки росы воды в газе после вторичного риформинга. Охлажденный газ после вторичного риформинга затем подают по линии 52 в сепаратор 54, в котором сконденсировавшаяся вода отделяется в виде потока жидкой воды 56. Вода может быть возвращена в цикл путем нагрева ее в теплообменнике (не показан) и подачи ее в линию 16 для использования в сатураторе 14.

Полученный обезвоженный газ затем подают по линии 58 на необязательную установку отделения водорода 60, например, мембранную установку или стадию адсорбции с разностью давлений, для отделения части водорода от обезвоженного газа в виде потока 62 водорода. Полученный синтез-газ затем подают по линии 64 на стадию 66 синтеза Фишера-Тропша, на которой синтезируются жидкие углеводороды и отделяются вместе с попутно образовавшейся водой в виде продуктового потока 68, так что остается поток 70 хвостового газа. Часть хвостового газа вдувают в виде потока 72, чтобы избежать накопления инертных компонентов, например, азота, который может присутствовать в углеводородном сырье как примесь, и/или часто присутствует в малых количествах как загрязнение в кислороде, используемом для парциального сжигания. Отдувочный хвостовой газ может быть использован как топливо, например, в огневом нагревателе, нагревающем смесь первого углеводородного потока и водяного пара, подаваемую в теплообменник-реактор риформинга. Остаток хвостового газа подают в компрессор 74 и затем в теплообменник 76, и затем в сепаратор 100, где попутно образовавшуюся воду отделяют от синтезированных жидких углеводородов 102. Попутно образовавшуюся воду подают по линии 104 из сепаратора 100 в сатуратор 104, где она контактирует с углеводородом, образуя по меньшей мере часть смеси углеводород/водяной пар, подаваемой в реактор 28 риформинга.

На фиг. 2 углеводородное сырье, поданное по линии 10, делят на два потока. Первый поток подают по линии 12 в сатуратор 14, а второй углеводородный поток обходит стадию первичного риформинга через линию 36 и теплообменник 38 и смешивается с хвостовым газом синтеза Фишера-Тропша, подаваемым по линии 32, и полученная смесь подается по линии 78 на смешение с газом 30 первичного риформинга для образования газовой смеси 80 первичного риформинга.

Обезвоженный синтез-газ подают по линии 58 на стадию 82 отделения диоксида углерода, где диоксид углерода отделяют от обезвоженного синтез-газа. Полученный обезвоженный обедненный диоксидом углерода синтез-газ подают по линии 84 в необязательный блок 60 отделения водорода и оттуда на стадию 66 синтеза Фишера-Тропша. Выделенный диоксид углерода со стадии 82 разделения подают по линии 86 в компрессор 88 и затем по линии 90 в теплообменник 92. Чтобы дополнительно улучшить контроль за составом газа, выделенный диоксид углерода может быть сброшен (отдут) из процесса до компрессии и нагрева по линии 94. Нагретый сжатый поток диоксида углерода подают по линии 96 в газовую смесь 80 первичного риформинга, и полученный поток питания вторичного риформинга подают в реактор 42 вторичного риформинга по линии 98.

На фиг. 3 предварительно нагретое обессеренное углеводородное сырье подают по линии 106 в сатуратор 110, где его объединяют с водяным паром, генерируемым из попутно образовавшейся воды, подаваемой по линии 112. Полученную смесь углеводородное сырье/водяной пар подают по линии 114 в теплообменник 116, где ее нагревают перед подачей по линии 112 на питание реактора 120 предриформинга, содержащего слой никелевого катализатора 122 парового риформинга. Смесь углеводородное сырье/водяной пар подвергается частичному паровому риформингу в адиабатических условиях, когда проходит через слой никелевого катализатора. Полученную газовую смесь после частичного парового риформинга подают по линии 124 в теплообменник 126, где ее нагревают перед тем, как подать по линии 128 в горелку (не показана) реактора 130 автотермического риформинга. Горелка расположена выше слоя никелевого катализатора 132 парового риформинга. Подвергнутая частичному риформингу газовая смесь сгорает под горелкой с воздухом, подаваемым по линии 134.

Поток частично сожженного газа затем проходит через слой катализатора 132 парового риформинга, что приводит состав полученной подвергнутой риформингу газовой смеси к равновесию. Подвергнутая риформингу газовая смесь покидает реактор 130 автотермического риформинга по линии 136 и проходит через ряд теплообменников 138, которые охлаждают подвергнутой риформингу газовую смесь до температуры ниже точки росы водяного пара. Охлажденную подвергнутой риформингу газовую смесь подают по линии 137 в сепаратор 138, который отделяет конденсат процесса от обезвоженного синтез-газа. Конденсат процесса выводится по линии 139 и может быть использован для генерирования водяного пара. Обезвоженный синтез-газ подают по линии 140 в блок 142 отделения водорода, в котором часть водорода, присутствующего в обезвоженном синтез-газе, выводят по линии 144. Полученный обедненный водородом обезвоженный синтез-газ подают затем по линии 146 на стадию 148 синтеза Фишера-Тропша, где синтезируются жидкие углеводороды и отделяются вместе с попутно образовавшейся водой в виде продуктового потока 150, оставляя поток 152 хвостового газа. Поток хвостового газа может быть, если это требуется, добавлен к смеси углеводород/водяной пар, например, в линию 118, или может быть добавлен к подвергнутому частичному риформингу газу, например, в линию 128. Продуктовый поток

150 подают в сепаратор 154, в котором образовавшуюся воду отделяют от синтезированной жидких углеводородов 156. Попутно образовавшуюся воду подают из сепаратора 154 по линии 158 в теплообменник 160, где ее нагревают перед тем, как подать в сатуратор 110 по линии 112. Часть сточной воды 162 из сатуратора 110 возвращают в цикл к потоку 158 попутно образовавшейся воды по линии 164. Часть сточной воды из сатуратора, которая не подается в рецикл, выводится по линии 166.

Изобретение дополнительно пояснено ссылкой на следующие расчетные примеры, показывающие температуру, давление и состав различных потоков в кмоль/ч.

Пример 1.

Табл. 1 содержит данные, рассчитанные для процесса Фишера-Тропша производительностью 80000 баррель/сутки, работающего в соответствии с технологической схемой, изображенной на фиг. 1, при паровом числе приблизительно 0,8.

Пример 2.

Табл. 2 содержит данные, рассчитанные для процесса Фишера-Тропша производительностью 20000 баррель/сутки, работающего в соответствии с технологической схемой, изображенной на фиг. 3.

Данные показывают, что в обоих случаях большой процент оксигенатов может быть возвращен в цикл за счет потоков попутно образующейся воды, подаваемых в процессы риформинга.

Таблица 1

Поток		10	20	18	15	24	30	32	44	48	56	58	62	64	70	72	102	104
Температура	°C	64	190	113	300	420	741	350	30	550	55	55	71	70	5	5	25	55
Давление	кПа	3550	3550	3550	4000	3500	3150	3250	3500	2950	2700	2700	1200	2600	1730	1730	100	2500
Расход	кмоль/час	33133	53314	11987	1557	54872	69487	13502	16654	137272	17739	119533	2876	116657	20084	6577	1496	32165
Метан		29133	29133	0	0	29133	25490	1938	0	1654	0	1654	0	1654	2887	945	1	0
Этан		1657	1657	0	0	1657	0	73	0	0	0	0	0	0	109	36	0	0
Пропан		33	33	0	0	33	0	47	0	0	0	0	0	0	70	23	2	0
Бутан		0	0	0	0	0	0	64	0	0	0	0	0	0	96	31	11	0
CO		0	1	0	0	1	4462	1949	0	34550	0	34550	0	34550	2901	950	0	0
CO ₂		0	6	0	0	5	2851	3732	0	5627	5	5622	56	5565	5550	1818	11	0
H ₂		653	653	0	0	653	23446	1897	0	71632	0	71631	2742	68890	2819	923	0	0
H ₂ O		0	19994	11983	1557	21551	11579	8	0	18516	17733	783	78	705	12	4	0	31977
O ₂		0	0	0	0	0	0	18571	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N ₂		1657	1657	0	0	1657	1657	3468	42	5167	0	5167	0	5167	5157	1689	0	0
Ar		0	0	0	0	0	0	85	42	126	0	126	0	126	126	41	0	0
Пропен		0	0	0	0	0	0	164	0	0	0	0	0	0	244	80	4	0
Пентан		0	0	0	0	0	0	41	0	0	0	0	0	0	62	20	31	0
Гексан		0	0	0	0	0	0	18	0	0	0	0	0	0	27	9	57	0
Гептан		0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	6	2	66	0
Октан		0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	69	0
Нонан		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	64	0
Декан		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	58	0
C13-C30		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1119	0
Метанол		0	123	4	0	123	0	3	0	0	0	0	0	0	5	2	0	127
Этанол		0	47	0	0	47	0	8	0	0	0	0	0	0	12	4	0	47
Пропанол		0	12	0	0	12	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	12

Таблица 2

Поток		108	114	118	124	128	134	136	137	139	140	146	144	158	112	162	166	164
Температура	°C	123	197	500	465	620	620	1050	60	51	51	70	70	40	242	197	197	197
Давление	кПа	3935	3850	3750	3665	3465	3695	3345	3275	3275	3275	3200	1400	4050	3930	3850	3850	3850
Мольный расход	кмоль/час	10631	17107	17107	17863	17863	30768	62541	62541	7115	55426	54213	1213	9500	69797	63322	3166	60156
Метан		9782	9779	9779	10281	10281	0	133	133	0	133	133	0	0	67	71	4	67
Этан		343	343	343	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	0	3
Пропан		31	30	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	9	0	8
Диоксид углерода		71	71	71	443	443	10	1693	1693	2	1691	1639	52	0	5	5	0	5
Азот		182	182	182	182	182	23808	23990	23990	1	23989	23900	89	0	0	0	0	0
Водород		212	212	212	1211	1211	0	20123	20123	0	20123	18910	1213	0	0	0	0	0
Моноксид углерода		8	8	8	14	14	0	8923	8923	0	8923	8875	48	0	0	0	0	0
Вода		1	6434	6434	5732	5732	279	7395	7395	7112	283	275	7	9450	69466	63177	3159	60018
Метанол		0	15	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	16	41	25	1	25
Этанол		0	18	18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	19	39	20	1	19
Пропанол		0	8	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9	14	5	0	5
Бутанол		0	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	5	1	0	1
Пентанол		0	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	3	1	0	1
Кислород		0	0	0	0	0	6386	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Аргон		0	0	0	0	0	285	285	285	0	285	285	0	0	0	0	0	0

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения углеводородов, включающий:

а) каталитический паровой риформинг смеси углеводородного сырья и водяного пара с получением подвергнутого частичному риформингу газа;

б) частичное сжигание подвергнутого частичному риформингу газа с кислородсодержащим газом и доведение частично сожженного газа до равновесия над катализатором парового риформинга с получением подвергнутой риформингу газовой смеси;

с) охлаждение подвергнутой риформингу газовой смеси до температуры ниже точки росы водяного пара в ней для конденсации воды и отделение сконденсированной воды с получением обезвоженного синтез-газа;

д) синтез углеводородов из указанного обезвоженного синтез-газа по реакции Фишера-Тропша и

е) отделение углеводородов от попутно образующейся воды, отличающийся тем, что более 50 мас.% воды, попутно образовавшейся в реакции Фишера-Тропша, вводят в сатуратор, где она контактирует с углеводородным сырьем, чтобы обеспечить по меньшей мере часть смеси углеводородного сырья и водяного пара, подвергаемой паровому риформингу.

2. Способ по п.1, где подвергнутую риформингу газовую смесь получают путем:

а) парового риформинга смеси углеводородного сырья и водяного пара путем пропускания смеси через катализатор, размещенный в обогреваемых извне трубках теплообменника-реактора риформинга, с получением газа после первичного риформинга;

б) вторичного риформинга газа после первичного риформинга путем частичного сжигания газа после первичного риформинга с кислородсодержащим газом и доведение полученного газа после частичного сжигания до равновесия над катализатором вторичного риформинга с получением подвергнутой риформингу газовой смеси.

3. Способ по п.2, где подвергнутую риформингу газовую смесь используют для нагрева трубок теплообменника-реактора риформинга, получая в результате частично охлажденную подвергнутую риформингу газовую смесь.

4. Способ по п.1, где подвергнутую риформингу газовую смесь получают путем:

а) по меньшей мере одной стадии адиабатического парового риформинга смеси углеводородное сырье/водяной пар и затем

б) пропускания газа после предриформинга в реактор автотермического риформинга, где его частично сжигают с кислородсодержащим газом и частично сожженный газ пропускают через слой катализатора парового риформинга с получением подвергнутой риформингу газовой смеси.

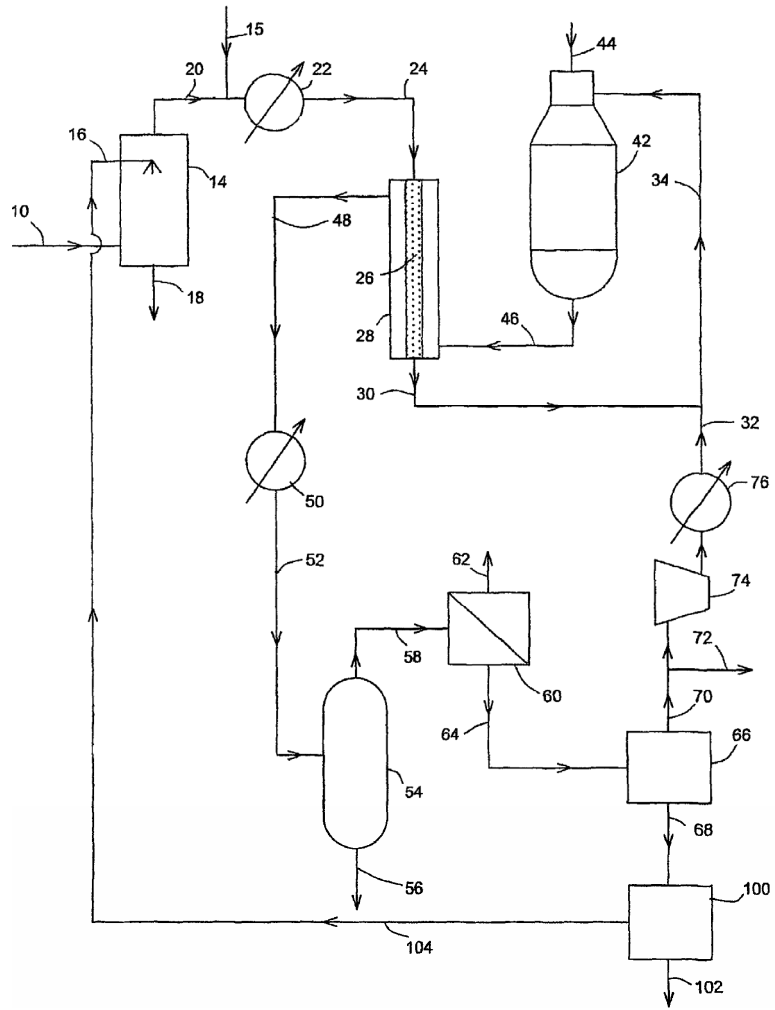
5. Способ по п.2 или 3, где углеводородное сырье делят на два потока и первый поток смешивают с водяным паром, а второй поток соединяют с подвергнутым частичному риформингу газом, в котором второй углеводородный поток содержит от 5 до 50 об.% углеводородного сырья.

6. Способ по любому из пп.1-5, где диоксид углерода отделяют от обезвоженного синтез-газа перед синтезом углеводородов и добавляют его к подвергнутому частичному риформингу газу перед его частичным сжиганием.

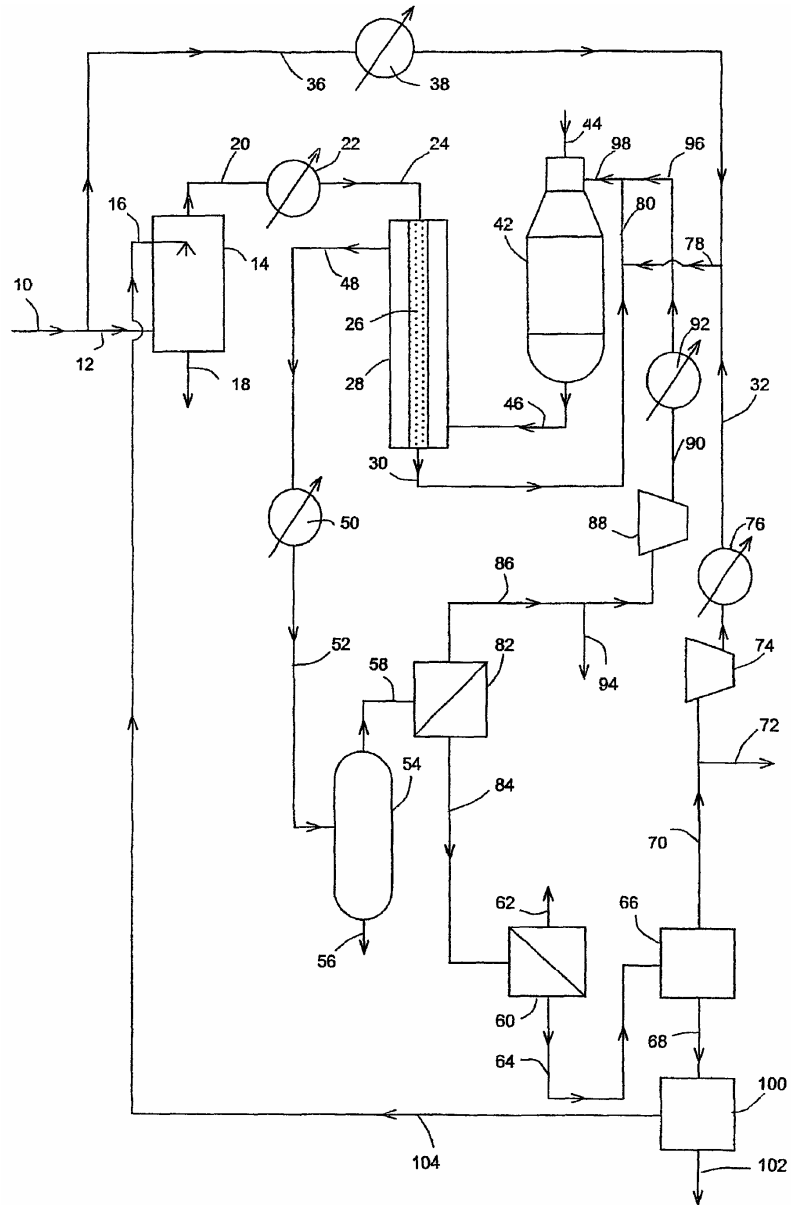
7. Способ согласно любому одному из пп.1-6, где хвостовой газ от синтеза углеводородов добавляют к подвергнутому частичному риформингу газу перед его частичным сжиганием.

8. Способ по любому из пп.1-7, где обезвоженный синтез-газ подвергают стадии отделения водорода перед тем, как его передают на стадию синтеза углеводородов по Фишеру-Тропшу.

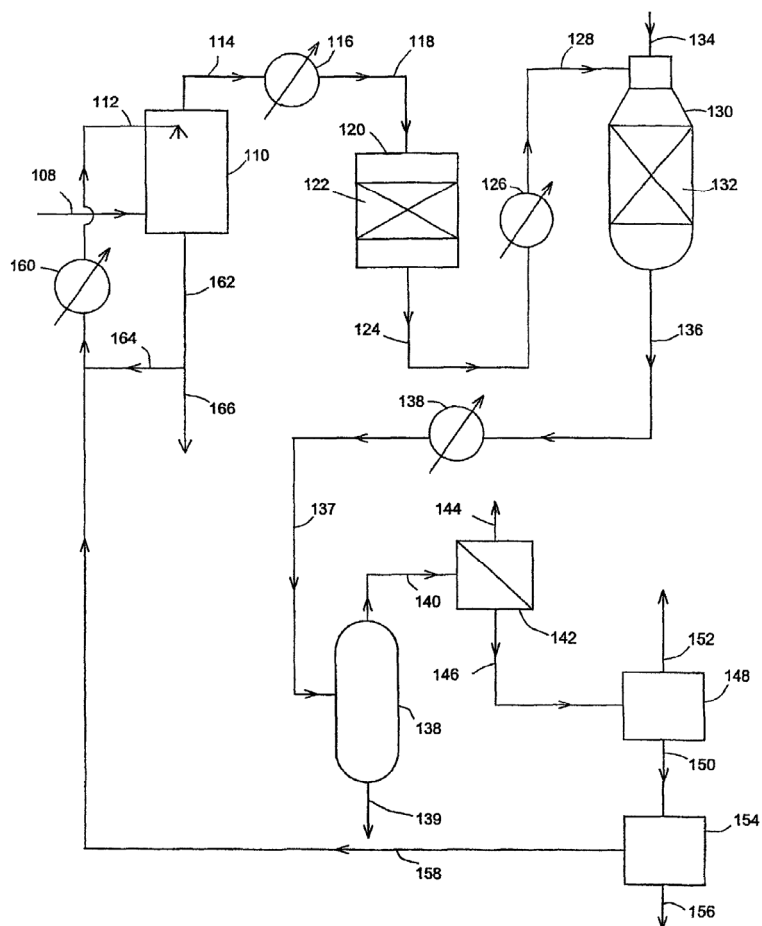
9. Способ по любому из пп.1-8, где процесс проводят при полном паровом числе ниже 1,5.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

