

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202390546 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.06.09(22) Дата подачи заявки
2021.09.17(51) Int. Cl. C10J 3/00 (2006.01)
C01B 3/36 (2006.01)
C10K 3/02 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)
C07C 1/04 (2006.01)
C10K 1/00 (2006.01)

(54) ПРОЦЕСС СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ

(31) 2016416.6

(32) 2020.10.16

(33) GB

(86) PCT/GB2021/052421

(87) WO 2022/079407 2022.04.21

(71) Заявитель:

ДЖОНСОН МАТТИ ДЭЙВИ
ТЕКНОЛОДЖИЗ ЛИМИТЕД (GB)

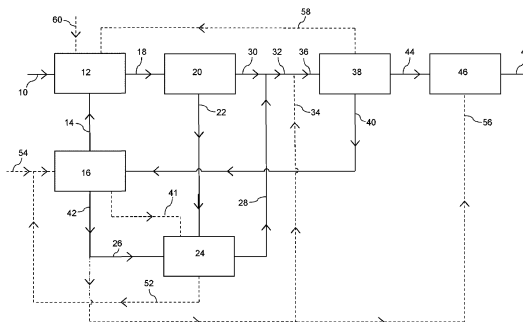
(72) Изобретатель:

Клэкстон Генри Артур, Коу Эндрю
Джеймс, Маккенна Марк Джозеф,
Тисхерст Пол Роберт (GB)

(74) Представитель:

Нагорных И.М. (RU), Дунай Д.М.
(BY), Куликова Т.А. (RU)

(57) Описан процесс синтеза углеводородов, включающий этапы (a) получения синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода, из сырья в установке производства синтез-газа, (b) удаления диоксида углерода из синтез-газа в установке для удаления диоксида углерода для получения потока диоксида углерода и очищенного синтез-газа, содержащего водород и монооксид углерода, и (c) синтеза смеси углеводородов из очищенного синтез-газа в установке синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша с совместным получением потока воды Фишера-Тропша, причем (i) по меньшей мере часть потока воды Фишера-Тропша подают в установку электролиза для получения потока кислорода, который подают в установку производства синтез-газа, и потока водорода, (ii) по меньшей мере часть потока диоксида углерода, извлеченного из установки удаления диоксида углерода, и часть потока водорода, полученного в установке электролиза, подают в установку обратной конверсии водяного газа для получения потока монооксида углерода, и (iii) по меньшей мере часть потока монооксида углерода из установки обратной конверсии водяного газа подают в установку синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша.



A1

202390546

202390546

A1

ПРОЦЕСС СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ

Данное изобретение относится к процессу синтеза углеводородов из синтез-газа, содержащего водород и монооксид углерода.

Известны процессы синтеза углеводородов из синтез-газов. Например, в US9163180 описан процесс конверсии материала на основе углерода в топливные основания с помощью гибридного процесса, объединяющего прямое сжижение с кипящим слоем и непрямое сжижение посредством газификации с последующим синтезом Фишера — Тропша, включая стадию производства водорода из неископаемых ресурсов и стадию конверсии водяного газа. В качестве источника водорода для сжижения, конверсии водяного газа и синтеза Фишера — Тропша используют электролиз. В US2014288195 описан процесс термохимической конверсии сырья на основе углерода, такого как биомасса, в синтез-газ, содержащий преимущественно водород и монооксид углерода, включающий следующие этапы: (a) кислородное сжигание сырья на основе углерода для когенерации электроэнергии и тепла; (b) высокотемпературный электролиз воды с использованием тепла, полученного на этапе (a); (c) реакция конверсии водяного газа, начиная с диоксида углерода, полученного на этапе (a), и водорода, полученного на этапе (b).

Авторы изобретения обнаружили, что эффективность процесса повышается за счет использования водяного побочного продукта синтеза Фишера — Тропша в установке электролиза, соединенной с установкой конверсии водяного газа и установкой синтеза Фишера — Тропша.

Соответственно, в изобретении предложен процесс синтеза углеводородов, включающий этапы (a) получения синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода из сырья в установке производства синтез-газа, (b) удаления диоксида углерода из синтез-газа в установке для удаления диоксида углерода для получения потока диоксида углерода и очищенного синтез-газа, содержащего водород и монооксид углерода, и (c) синтеза смеси углеводородов из очищенного синтез-газа в установке синтеза углеводородов по методу Фишера —

Тропша с совместным получением потока воды Фишера — Тропша, причем (i) по меньшей мере часть потока воды Фишера — Тропша подают в установку электролиза для получения потока кислорода, который подают в установку производства синтез-газа, и потока водорода, (ii) по меньшей мере часть потока диоксида углерода, извлеченного из установки удаления диоксида углерода, и часть потока водорода, полученного в установке электролиза, подают в установку конверсии водяного газа для получения потока монооксида углерода, и (iii) по меньшей мере часть потока монооксида углерода из установки конверсии водяного газа подают в установку синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша.

В изобретении дополнительно обеспечена система для выполнения процесса, включающего (a) установку производства синтез-газа для получения синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода, из сырья, (b) установку для удаления диоксида углерода, соединенную с установкой производства синтез-газа, для удаления диоксида углерода из синтез-газа и получения потока диоксида углерода и очищенного синтез-газа, содержащего водород и монооксид углерода, и (c) установку синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша, соединенную с установкой удаления диоксида углерода, для синтеза смеси углеводородов из очищенного синтез-газа с совместным получением потока воды Фишера — Тропша, причем (i) установка электролиза соединена с установкой синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша, выполненной с возможностью получения по меньшей мере части воды Фишера — Тропша для создания потока кислорода, который выполнен с возможностью подачи в установку производства синтез-газа, и потока водорода, (ii) установка конверсии водяного газа соединена с установкой удаления диоксида углерода и установкой электролиза и выполнена с возможностью получения по меньшей мере части потока диоксида углерода из установки удаления диоксида углерода и части потока водорода, производимого установкой электролиза, для создания потока монооксида углерода, и (iii) установка синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша соединена с установкой конверсии водяного газа для получения по меньшей мере части потока монооксида углерода.

В настоящем изобретении диоксид углерода, извлеченный из синтез-газа с помощью установки для удаления диоксида углерода, объединяют с водородом из установки электролиза воды Фишера — Тропша и используют в установке конверсии водяного газа для производства дополнительного монооксида углерода, который направляют в синтез Фишера — Тропша для увеличения выхода углеводородного продукта. Для электролиза воды Фишера — Тропша можно легко использовать электричество из возобновляемых источников, например солнечной энергии, ветровой энергии или энергии приливов. При использовании возобновляемой электроэнергии общая интенсивность выбросов углерода в данном процессе может быть отрицательной, что приводит к отрицательным общим выбросам диоксида углерода. Это также позволяет избежать необходимости улавливать и хранить углерод. В целом процесс настоящего изобретения позволяет максимально увеличить производство жидких видов топлива из сырья и помогает уменьшить выбросы диоксида углерода.

В процессе изобретения сырье, подаваемое в процесс, может приемлемым образом содержать газообразное сырье, такое как природный газ или попутный газ, или твердое сырье, такое как уголь, биомасса или твердые бытовые отходы, или эквивалентное сырье, содержащее небиоогенный углерод. Таким образом, сырье может содержать уголь, биомассу, водоросли, твердые углеводородные отходы, промышленные полимеры, органические отходы и/или бытовые пластмассы. Эти типы сырья можно использовать отдельно или в виде смеси двух или более из них в равных или разных пропорциях. Сырье может также содержать часть продуктов, полученных в результате синтеза Фишера — Тропша или газификации сырья. Можно использовать жидкое сырье, полученное из нефти и/или в результате переработки нефти, продукты, полученные в результате термохимической или гидротермической конверсии этих видов сырья. В настоящем изобретении обеспечивают значительный синергетический эффект, в котором синтез-газ генерируют из угля, твердых бытовых отходов или эквивалентного сырья и биомассы, в которых отношение содержания природного водорода к монооксиду углерода, как правило, меньше отношения 2 : 1, необходимого для эффективного синтеза Фишера — Тропша. Наиболее предпочтительным сырьем являются

биомасса, твердые бытовые отходы или эквивалентное сырье, содержащее небиогенный углерод, или их смесь.

Газообразное сырье требуется обрабатывать для удаления летучих загрязнителей, таких как соединения серы, ртути и хлориды, выше по потоку от установки производства синтез-газа, поскольку эти загрязнители могут отравлять катализаторы риформинга, конверсии водяного газа и Фишера — Тропша. Известны приемлемые адсорбенты для этих загрязнителей.

Установка производства синтез-газа может представлять собой любую установку, которая конвертирует сырье в синтез-газ, содержащий водород, монооксид углерода и диоксид углерода. В зависимости от вида сырья предпочтительными могут быть разные технологии генерации синтез-газа. Например, если сырье представляет собой природный газ, установка производства синтез-газа предпочтительно содержит установку каталитического частичного окисления, установку некаталитического частичного окисления или установку автотермического риформинга. Альтернативно, когда сырье представляет собой уголь, биомассу, твердые бытовые отходы или эквивалентное сырье, содержащее небиогенный углерод, установка производства синтез-газа предпочтительно содержит установку газификации. Можно использовать любую известную технологию газификации. Предпочтительно газификацию осуществляют посредством частичного окисления, которое включает сжигание сырья в достехиометрических условиях при высокой температуре, по существу от 800 °C до 1600 °C, с воздухом или кислородом, чтобы получать сырьевой синтез-газ. Когда требуется синтез-газ, не содержащий азот, в этом процессе используют кислород, получаемый перегонкой воздуха с использованием традиционных технологий, таких как, например, установка разделения воздуха (ASU). В процессе газификации получают синтез-газ и остаточную фракцию, содержащую смолы. Синтез-газ по существу представляет собой газовую смесь, содержащую монооксид углерода, водород, водяной пар и диоксид углерода. Как правило, он дополнительно содержит серосодержащие, азотсодержащие и галогенсодержащие примеси. Наиболее распространенные серосодержащие примеси представляют

собой карбонилсульфид (COS) и сероводород (H₂S). Эти примеси, если они присутствуют, требуется удалять выше по потоку от установки синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша, используя одну или более стадий удаления загрязнителей посредством промывки (абсорбции), посредством пропускания сырьевого синтез-газа через один или несколько слоев приемлемого адсорбента, или посредством их комбинирования. Очистку синтез-газа можно проводить на одной или более стадиях до и/или после установки для удаления диоксида углерода.

Установки производства синтез-газа потребляет кислород, который может поступать из установки электролиза. Преимущество этого заключается в уменьшении капитальных вложений в установку разделения воздуха и/или уменьшении потребления электроэнергии установкой по разделению воздуха, если это необходимо. Кислород, необходимый для установки производства синтез-газа, предпочтительно получают исключительно разложением воды посредством электролиза в установке электролиза. Это обеспечивает преимущество в виде устранения установки разделения воздуха или уменьшения ее размеров.

Синтез-газ, извлеченный из установки производства синтез-газа, при необходимости можно осушать посредством охлаждения на одной или более стадиях ниже точки росы для конденсации любого имеющегося пара, и конденсат удаляют, используя один или более газожидкостных сепараторов.

Синтез-газ содержит диоксид углерода, который удаляют, используя установку для удаления диоксида углерода. Удаление диоксида углерода может включать один или более сосудов, образующих систему физической промывки или систему реакционной промывки, предпочтительно систему реакционной промывки, в частности аминовую систему промывки. Диоксид углерода можно удалять с помощью традиционной установки извлечения кислого газа (AGRU). Это обеспечивает преимущество, заключающееся в дополнительном удалении сероводорода, который в противном случае может отравить катализаторы ниже по потоку. В традиционной AGRU поток обезвоженного синтез-газа приводят в

контакт с потоком приемлемой абсорбирующей жидкости, такой как амин, например водный раствор моноэтаноламина (MEA), метилдиэтаноламина (MDEA) или диметилэтаноламина (DMEA), в частности раствор метилдиэтаноламина (MDEA), так, что жидкость поглощает диоксид углерода с получением насыщенной абсорбирующей жидкости и потока газа с пониженным содержанием диоксида углерода. Впоследствии насыщенную абсорбирующую жидкость регенерируют посредством нагревания для десорбции диоксида углерода и получения регенерированной абсорбирующей жидкости, которую впоследствии возвращают на стадию абсорбции диоксида углерода. Тепло от регенерации насыщенного абсорбента можно извлекать в рамках процесса. Например, часть синтез-газа из установки производства синтез-газа можно использовать для нагрева насыщенного абсорбента или можно использовать для генерации пара, и часть пара используют для нагрева насыщенного абсорбента. Альтернативно насыщенный абсорбент можно нагревать за счет теплообмена с продуктовым потоком из установки синтеза Фишера — Тропша. Альтернативно вместо промывки аминами можно использовать холодный метанол или гликоль аналогично амину для улавливания диоксида углерода. Например, процесс Rectisol® с использованием холодного метанола можно осуществлять в две стадии для удаления карбонилсульфида (COS) и сероводорода (H₂S), а затем диоксида углерода. Если этап отделения диоксида углерода осуществляют в виде одного процесса сжатия, т. е. по существу одинаковое давление используют на этапах абсорбции и регенерации, потребуется лишь небольшое повторное сжатие рециркулированного диоксида углерода.

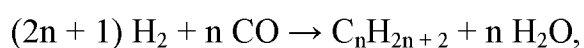
Удаление диоксида углерода из синтез-газа приводит к получению очищенного синтез-газа, содержащего водород и монооксид углерода. Кроме того, могут присутствовать небольшие количества диоксида углерода, метана и инертных газов, таких как азот, но это не требуется для предотвращения их накопления в установке синтеза Фишера — Тропша. Соответственно, при необходимости можно предусмотреть одну или более установок очистки ниже по потоку от установки для удаления диоксида углерода так, чтобы очищенный синтез-газ состоял по существу из водорода и монооксида углерода.

Очищенный синтез-газ можно нагревать при необходимости с использованием любого доступного источника тепла до входной температуры для установки синтеза Фишера — Тропша.

Очищенный синтез-газ подают в установку синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша, в которой синтезируют смесь углеводородных продуктов.

Установка синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша может содержать один или более реакционных сосудов Фишера — Тропша, содержащих катализатор Фишера — Тропша. Стадию конверсии Фишера — Тропша можно осуществлять в соответствии с любым из известных процессов с использованием любого из известных катализаторов, в частности на основе железа или кобальта, и она не ограничивается конкретным процессом или катализатором.

Процесс Фишера — Тропша включает ряд химических реакций, в ходе которых образуется множество углеводородов, в идеальном варианте имеющих формулу (C_nH_{2n+2}). В ходе наиболее часто используемых реакций алканы образуются следующим образом:



где n , как правило, равно 5–100 или выше, причем предпочтительные продукты имеют n в диапазоне 10–20.

По существу различают следующие этапы: высокотемпературный (320–350 °C) процесс Фишера — Тропша с использованием катализаторов на основе железа и низкотемпературный (220–240 °C) процесс Фишера — Тропша с использованием катализаторов на основе железа или кобальта. Катализаторы на основе кобальта, как правило, работают хорошо при молярном соотношении водорода и монооксида углерода в сырьевом газе, равном приблизительно 2, часто от 1,8 до 2,5, и предпочтительно близким к 2,15. Для катализаторов Фишера — Тропша на основе

железа можно использовать молярные соотношения водорода и монооксида углерода от 0,8 до 2 и по существу от 1,2 до 1,8. Таким образом, специалист в данной области может выбрать наиболее приемлемый катализатор синтеза Фишера — Тропша для этого процесса в зависимости от доступного сырья. Катализаторы на основе кобальта могут быть предпочтительными из-за их низкой селективности к CO_2 , благодаря чему уменьшается размер и стоимость установки синтеза Фишера — Тропша и повышается эффективность процесса получения углеводородных продуктов.

Сырьевой газ для синтеза Фишера — Тропша содержит очищенный синтез-газ, который может иметь молярное соотношение водорода и монооксида углерода в диапазоне от 1,6 до 2,5:1, и по меньшей мере часть и предпочтительно весь монооксид углерода, полученный с помощью установки конверсии водяного газа. Таким образом, для оптимальной эффективности процесса может потребоваться добавление части водорода из установки электролиза в сырьевой газ для синтеза Фишера — Тропша для получения требуемого соотношения. Оптимальное молярное соотношение водорода и монооксида углерода в сырьевом газе для синтеза Фишера — Тропша, катализируемого кобальтом, составляет приблизительно 2 : 15. Соответственно, в некоторых вариантах осуществления часть потока водорода из установки электролиза можно подавать в установку синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша.

Реакцию Фишера — Тропша можно выполнять в непрерывном или периодическом процессе с использованием одного или более реакторов, таких как реакторы с неподвижным слоем, суспензионные реакторы, барботажные колоночные реакторы, петлевые реакторы или реакторы с псевдооживленным слоем. Процесс можно осуществлять при давлениях в диапазоне от 0,1 до 10 МПа и температурах в диапазоне от 170 до 350 °C. Часовая объемная скорость подачи газа (GHSV) для непрерывной работы находится в диапазоне от 1000 до 25 000 ч⁻¹. В установке синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша сырьевой газ каталитически конвертируют в содержащие кислород продукты и по существу неразветвленные углеводороды в газообразной, жидкой или твердой форме. Эти продукты по

существу не содержат гетероатомных примесей и практически не содержат или содержат очень малое количество ароматических углеводородов, нафтеновых углеводородов и по существу циклических углеводородов, в частности в случае кобальтовых катализаторов. Для производства углеводородов с длиной углеродной цепи ≥ 5 требуется использовать синтез Фишера — Тропша.

Непрореагировавший газ, извлеченный из установки синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша, может циркулировать в петле внутри установки с одним или более реакторами Фишера — Тропша для повышения эффективности. Для предотвращения накопления инертных газов можно выполнять продувку из петли в виде остаточного газа Фишера — Тропша. Остаточный газ, как правило, содержит метан и углеводороды C₂–C₁₀ в небольших количествах, которые тем не менее являются ценным источником углерода. Соответственно, в некоторых вариантах осуществления остаточный газ, содержащий один или более из метана, этана, пропана, бутана и углеводородов C₅–C₁₀, можно извлекать из установки синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша и подавать в установку производства синтез-газа, или подвергать отдельному этапу риформинга, такому как предварительный риформинг, для получения подвергнутого риформингу остаточного газа, содержащего водород. Подвергнутый риформингу остаточный газ можно подавать в установку синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша и/или установку обратной конверсии водяного газа. Водород, извлеченный из остаточного газа или подвергнутого риформингу остаточного газа, можно использовать в установке гидроочистки. При необходимости остаточный газ можно также подвергать этапу удаления диоксида углерода посредством его подачи в установку для удаления диоксида углерода.

Предпочтительно синтез Фишера — Тропша проводят с использованием одного или более реакторов с неподвижным слоем, т. е. реакционного сосуда со слоем катализатора, зафиксированного внутри сосуда, через который проходит очищенный синтез-газ. Можно использовать любой катализатор Фишера — Тропша, но катализаторы Фишера — Тропша на основе кобальта являются предпочтительными по сравнению с катализаторами на основе железа из-за их

более низкой селективности к диоксиду углерода. Известны приемлемые кобальтовые катализаторы Фишера — Тропша, но предпочтительные катализаторы для процесса содержат от 9 до 20% масс. кобальта, нанесенного на приемлемый материал-носитель. Таким образом, приемлемые катализаторы включают агломераты, пеллеты или экструдаты, содержащие оксиды металлов, такие как оксид алюминия, оксид цинка, диоксид титана или диоксид кремния, или их смеси, на которых наносят каталитически активный металл, предпочтительно кобальт. В наиболее предпочтительной конфигурации катализатор Фишера — Тропша используют в комбинации с носителем катализатора, приемлемым для применения в трубчатом реакторе Фишера — Тропша, где носитель катализатора, содержащий катализатор, располагается внутри одной или более трубок, охлаждаемых циркулирующей охлаждающей средой, такой как вода под давлением. Под термином «носитель катализатора» авторы изобретения подразумевают емкость с катализатором, например в форме чашки или барабана, выполненную с возможностью подачи газа и/или жидкости в носитель и из него и через слой катализатора или предшественника катализатора, расположенный внутри носителя. Можно использовать любой приемлемый носитель катализатора. В одной конфигурации носитель катализатора описан в WO 2011/048361, содержание которого включено в настоящий документ посредством ссылки. В альтернативной конфигурации носитель катализатора может включать монолит катализатора, описанный в WO 2012/136971, содержание которого также включено в настоящий документ посредством ссылки. В еще одной альтернативной конфигурации может быть использован носитель катализатора, описанный в WO 2016/050520, содержание которого также включено в настоящий документ посредством ссылки. В предпочтительных вариантах осуществления установка синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша содержит трубчатый реактор, в котором носители катализатора, содержащие катализатор Фишера — Тропша, расположены внутри одной или более трубок, охлаждаемых охлаждающей средой.

В ходе реакции Фишера — Тропша выше образуется вода Фишера — Тропша в качестве побочного продукта реакции. Эту воду Фишера — Тропша отделяют в установке синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша от углеводородной

смеси, полученной в реакции Фишера — Тропша. Такое разделение можно легко выполнять, используя один или более газожидкостных или жидкостных сепараторов.

В процессе по меньшей мере часть потока воды Фишера — Тропша подают в установку электролиза для получения потока кислорода. Воду Фишера — Тропша можно обрабатывать выше по потоку от установки электролиза для удаления загрязнителей, которые могут препятствовать работе установки электролиза.

Отделение воды Фишера — Тропша от смеси продуктов, полученной на стадии реакции Фишера — Тропша, позволяет извлекать смесь продуктов углеводородов. Газообразные углеводороды можно извлекать для продажи или возврата в процесс, например в качестве сырья для установки производства синтез-газа в виде части остаточного газа Фишера — Тропша или совместно с ним. Жидкие углеводороды можно извлекать для продажи или подвергать обогащению для получения более ценных углеводородных продуктов. Таким образом, установка синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша должна продуцировать один или более потоков углеводородов, включая, без ограничений, расплавленный углеводородный воск и/или конденсат легких углеводородов, который представляет собой жидкость при температуре окружающей среды.

Углеводородные продукты, синтезированные в установке синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша, можно использовать сразу, например для получения базовых масел, или можно в дальнейшем обрабатывать для получения других продуктов. Обработку можно осуществлять в централизованном оборудовании для обработки или обогащения.

Необходимо использовать установку синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша для производства расплавленной углеводородной восковой жидкости, которую подвергают обогащающим обработкам в установке гидроочистки для получения жидких видов топлива. Соответственно, в некоторых вариантах осуществления по меньшей мере часть и предпочтительно всю жидкую

углеводородную смесь, полученную в результате синтеза Фишера — Тропша, можно подавать в виде сырья в присутствии водорода в установку гидроочистки. С помощью установки гидроочистки можно выполнять различные конверсии, такие как гидроизомеризация, гидрогенизация, гидродеоксигенация и/или гидрокрекинг, используя один или более сосудов, содержащих приемлемые катализаторы. Для установки гидроочистки требуется водород. Его можно подавать из различных источников, но необходимо подавать с помощью установки электролиза для минимизации выбросов диоксида углерода из процесса. Соответственно, в некоторых вариантах осуществления часть потока водорода из установки электролиза можно подавать в установку гидроочистки.

Установка гидроочистки может работать при температуре, по существу равной от 200 до 450 °С, предпочтительно от 250 до 450 °С, более предпочтительно от 300 до 450 °С и наиболее предпочтительно от 320 до 420 °С; при давлении от 0,2 до 15 МПа, предпочтительно от 0,5 до 10 МПа и более предпочтительно от 1 до 9 МПа; при часовой объемной скорости жидкости от 0,1 до 10 ч⁻¹, предпочтительно от 0,2 до 7 ч⁻¹ и более предпочтительно от 0,5 до 5,0 ч⁻¹, и содержание водорода может составлять от 100 до 2000 литров Н₂ на литр сырья и предпочтительно от 150 до 1500 литров Н₂ на литр сырья.

Стадию гидроочистки можно приемлемым образом выполнять в условиях, при которых конверсия за один цикл продуктов с температурой кипения, равной 370 °С или выше, в продукты, имеющие температуру кипения менее 370 °С, превышает 40% по массе и более предпочтительно по меньшей мере 50% по массе, для получения средних дистиллятов (газойль и керосин), имеющих достаточно хорошие свойства в холодных условиях (температура потери текучести, температура замерзания), чтобы удовлетворять техническим условиям для такого типа топлива.

Известны катализаторы, используемые на этой стадии. Например, гидроизомеризацию и гидрокрекинг можно осуществлять в соответствии с любым из известных процессов с использованием любого из известных катализаторов, и

они не ограничиваются конкретным процессом или катализатором. Большая часть катализаторов, приемлемых для гидроизомеризации/гидрокрекинга, относится к бифункциональному типу, объединяющему кислотную функцию с функцией гидрогенизации. Кислотную функцию по существу обеспечивают с помощью носителей с высокой удельной площадью поверхности (обычно от 150 до 800 м²/г), имеющих поверхностную кислотность, таких как галогенированные (особенно хлорированные или фторированные) оксиды алюминия, фосфорированные оксиды алюминия, комбинации оксидов бора и алюминия или алюмосиликаты. Функцию гидрогенизации по существу обеспечивают одним или более металлами из группы VIII Периодической таблицы элементов, такими как железо, кобальт, никель, рутений, родий, палладий, осмий, иридий и платина, или комбинацией по меньшей мере одного металла из группы VI, такого как хром, молибден и вольфрам, и по меньшей мере одного металла из группы VIII. Большинство традиционных катализаторов гидрокрекинга состоят из слабо кислых носителей, таких как алюмосиликаты. Эти системы, как правило, используют для получения средних дистиллятов очень высокого качества. Многие коммерчески доступные катализаторы гидрокрекинга изготовлены на основе алюмосиликатов в комбинации с металлом из группы VIII. Эти системы имеют очень хорошую селективность для средних дистиллятов, а образовавшиеся продукты имеют высокое качество. В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления катализатор гидроизомеризации/гидрокрекинга содержит по меньшей мере один гидро-дегидрогенизирующий элемент, выбранный из благородных металлов группы VIII, предпочтительно платину и/или палладий, и по меньшей мере один носитель из аморфного жаростойкого оксида, предпочтительно алюмосиликата.

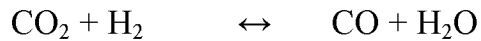
Углеводородные продукты, извлеченные из установки гидроочистки, можно подавать в установку разделения для извлечения ценных углеводородных продуктов. Установка разделения может содержать одну или более атмосферных ректификационных колонн и необязательно одну или более вакуумных ректификационных колонн, в которых разделяют, с одной стороны, газы (C1–C4), лигроиновую фракцию и по меньшей мере одну фракцию керосина и/или газойля, а

впоследствии тяжелую фракцию. Тяжелая фракция по существу имеет начальную температуру кипения по меньшей мере 350 °С, предпочтительно более 370 °С. Преимущественно эту фракцию возвращают в установку гидроочистки. Кроме того, преимущественным может быть возврат части керосина и/или дизельного топлива в установку гидроочистки. Фракции газойля и керосина можно извлекать отдельно или совместно, а точки отсечки можно скорректировать для получения требуемого углеводородного продукта.

Лигроиновую фракцию можно разделять на легкую лигроиновую фракцию (C5–C6), которую предпочтительно подвергают изомеризации для получения бензина, и тяжелую лигроиновую фракцию (C7 — 180 °С), которую предпочтительно подвергают каталитическому риформингу, чтобы получать риформат. Продукты изомеризации и риформинга можно впоследствии смешивать, чтобы получить бензин, соответствующий техническим условиям. Водород, образовавшийся во время каталитического риформинга, предпочтительно возвращают в установку гидроочистки. Водород, образовавшийся во время каталитического риформинга, также можно использовать для регулирования соотношения водорода и углерода в синтезе Фишера — Тропша или в сырье для установки обратной конверсии водяного газа.

В настоящем изобретении диоксид углерода, извлеченный из синтез-газа с использованием установки для удаления диоксида углерода, конвертируют в монооксид углерода посредством реакции обратной конверсии водяного газа в установке обратной конверсии водяного газа, содержащей сосуд обратной конверсии водяного газа, содержащий катализатор обратной конверсии водяного газа. Предпочтительная установка обратной конверсии водяного газа содержит сосуд автотермической обратной конверсии водяного газа, содержащий горелку и неподвижный слой катализатора обратной конверсии водяного газа. В горелку подают газ, содержащий диоксид углерода, и поток кислорода и сжигают часть водорода и любые углеводороды, присутствующие в газе, содержащем диоксид углерода, таким образом генерируя тепло для эндотермической реакции обратной конверсии водяного газа.

Реакцию обратной конверсии водяного газа можно изобразить следующим образом:



Эта реакция потребляет водород, и поскольку установка производства синтез-газа по существу не производит водород свыше количества, требуемого для синтеза Фишера — Тропша, необходим дополнительный источник водорода. В настоящем изобретении это обеспечивают электролизом воды Фишера — Тропша, полученной в виде побочного продукта синтеза Фишера — Тропша. Кроме того, можно использовать один или более дополнительных источников водорода. Дополнительный источник водорода можно генерировать паровым риформингом по меньшей мере части остаточного газа Фишера — Тропша и/или газообразных углеводородов, извлеченных из установки синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша. Это можно выполнять с использованием установки адиабатического парового риформинга или установки предриформинга, традиционной установки парового риформинга с огневым нагревателем, установки автотермического риформинга, компактной установки риформинга или установки риформинга с газовым подогревом, или любой их комбинации.

Установка обратной конверсии водяного газа позволяет снизить выбросы диоксида углерода одновременно с конверсией углерода в жидкие углеводороды с помощью реакции Фишера — Тропша, которая улучшает выход углерода.

Газопродуктовый поток из установки обратной конверсии водяного газа содержит пар. Воду можно извлекать, например, посредством охлаждения газопродуктового потока до температуры ниже точки росы и отделения конденсата с использованием одного или более традиционных газожидкостных сепараторов. При необходимости конденсированную воду можно возвращать по меньшей мере частично в установку электролиза для генерации дополнительного водорода для процесса. Соответственно, в некоторых вариантах осуществления поток воды, полученный

или извлеченный из установки обратной конверсии водяного газа, можно подавать в установку электролиза.

Газопродуктовый поток из установки обратной конверсии водяного газа может содержать непрореагировавший диоксид углерода, который требуется удалять до подачи газа, содержащего монооксид углерода, в установку синтеза Фишера — Тропша. Диоксид углерода можно удалять из продукта обратной конверсии водяного газа, используя любой приемлемый абсорбент, например, как описано выше для установки для удаления диоксида углерода. В альтернативном варианте осуществления диоксид углерода можно отделять с помощью установки мембранного разделения. В некоторых вариантах осуществления диоксид углерода можно удалять из газопродуктового потока обратной конверсии водяного газа, возвращая газопродуктовый поток обратной конверсии водяного газа в установку для удаления диоксида углерода, соединенную с установкой производства синтез-газа и получающую синтез-газ. В альтернативном варианте осуществления можно предусмотреть отдельную специальную установку для удаления диоксида углерода для удаления диоксида углерода непосредственно из газопродуктового потока, извлеченного из реактора обратной конверсии водяного газа. Если используют жидкий абсорбент, это может обеспечить дополнительное преимущество в виде удаления по меньшей мере части воды из газ-продукта, а также диоксида углерода.

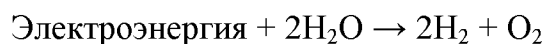
Реакция обратной конверсии водяного газа стимулируется высокими температурами и может протекать при условиях температуры и давления, аналогичных генерации синтез-газа. Например, давление может составлять от 0,1 до 8 МПа, предпочтительно от 1 до 4 МПа, а температура на выходе обратной конверсии водяного газа может составлять от 750 до 2000 °С, предпочтительно от 800 до 1800 °С, более предпочтительно от 850 до 1600 °С. Катализатор может представлять собой любой приемлемый катализатор на основе оксида переходного металла, например катализатор на основе оксида никеля, оксида железа или оксида хрома, но можно использовать другие катализаторы, предлагаемые в качестве катализаторов обратной конверсии водяного газа. При работе в этих условиях можно регулировать молярное соотношение водорода и монооксида углерода до

значения, близкого к значению, требуемому для синтеза Фишера — Тропша, одновременно ограничивая содержание неконвертированного метана и неконвертированного диоксида углерода.

Чтобы создать высокие температуры, приемлемые для эффективной работы установки обратной конверсии водяного газа, поток диоксида углерода можно нагревать при помощи электричества, например с использованием возобновляемой энергии, или за счет теплообмена с приемлемым флюидом, или в пламенном нагревателе. В предпочтительных вариантах осуществления диоксид углерода и поток водорода можно нагревать в секции сгорания установки обратной конверсии водяного газа посредством сжигания части диоксида углерода и водородсодержащего потока с окислителем. Это сгорание будет потреблять некоторое количество водорода. Требуется, чтобы сырьевой газ имел избыток водорода, превышающий молярное соотношение 1 : 1. Молярные соотношения водорода и диоксида углерода в диапазоне 1,5–7,5 : 1 можно использовать для производства обратноконвертированного водяного газа, имеющего требуемое соотношение $H_2 : CO$ для синтеза Фишера — Тропша. При необходимости сырьевой газ может содержать метан или другое топливо. В некоторых вариантах осуществления изобретения остаточный газ Фишера — Тропша можно подавать сразу в установку обратной конверсии водяного газа или предпочтительно остаточный газ Фишера — Тропша можно подвергать этапу предрифформинга, на котором его подвергают адиабатическому паровому риформингу с никелевым катализатором для конверсии высших углеводородов, присутствующих в остаточном газе, в метан, и предварительно реформированный остаточный газ Фишера — Тропша подают в установку обратной конверсии водяного газа. Сгорание можно выполнять в расположенном выше по потоку сосуде для сгорания или в зоне сгорания внутри сосуда обратной конверсии водяного газа выше по потоку от слоя катализатора обратной конверсии водяного газа, расположенного внутри реакционного сосуда обратной конверсии водяного газа. Сгорание можно выполнять без катализатора или в присутствии приемлемого катализатора окисления, такого как платиносодержащий катализатор. В качестве окислителя требуется использовать чистый кислород, например > 98% об. O_2 , поскольку это

минимизирует инертные вещества в расположенном ниже по потоку синтезе Фишера Тропша. Этот кислород можно легко получать с помощью установки электролиза. Соответственно, в некоторых вариантах осуществления поток кислорода, обеспечиваемый установкой электролиза, можно использовать для сжигания части сырьевого газа, содержащего диоксид углерода, и водорода, поступающих в установку обратной конверсии водяного газа, для повышения температуры сырьевого газа.

Водород и кислород для процесса получают с использованием установки электролиза, в которую подают воду Фишера — Тропша, извлеченную из установки синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша. Установка электролиза, как правило, содержит один или более электролизеров, которые работают в соответствии с общей формулой:



Электролиз — это процесс химического разложения воды с получением кислорода и водорода под воздействием электрического тока. Промышленный электролиз по существу проводят при температурах ниже 200 °C. При необходимости воду Фишера — Тропша можно объединять с гидроксидом калия, концентрация которого может варьироваться в зависимости от температуры (как правило, от 25% масс. при 80 °C до 40% масс. при 160 °C). Гидроксид калия является более предпочтительным, чем гидроксид натрия, по существу вследствие более высокой проводимости при эквивалентном уровне температуры. В альтернативном варианте осуществления можно использовать мембранные электролизеры с полимерным электродом. В альтернативном варианте осуществления в процессе можно использовать высокотемпературный электролиз. Высокотемпературный электролиз выполняют при высокой температуре (от 700 до 900 °C) и пониженном давлении. Высокотемпературный электролиз более эффективен, чем процесс при температуре окружающей среды, поскольку часть энергии, необходимой для реакции, поступает через тепло, которое часто дешевле, чем электричество, а реакции электролиза имеют лучший выход при высокой температуре.

Электрическую энергию, необходимую для производства водорода в установке электролиза, предпочтительно вырабатывают с использованием неископаемого топлива, которое не выделяет диоксид углерода или является нейтральным в отношении выбросов диоксида углерода. Одним из источников энергии неископаемого топлива является ядерная энергия. Другими источниками энергии, не приводящими к выбросам диоксида углерода или нейтральными в отношении выбросов диоксида углерода, являются возобновляемые источники энергии, такие как фотоэлектрическая солнечная энергия, энергия ветра, энергия приливов, гидроэнергия или гидроэлектричество, морские источники энергии, геотермальная энергия и/или биомасса. Эти источники энергии неископаемого топлива можно использовать отдельно или в виде комбинации двух или более из них в равных или разных пропорциях.

Водород, используемый в процессе, предпочтительно получают посредством электролиза воды, электрическую энергию для которого предпочтительно получают из возобновляемых источников энергии, особенно солнечной энергии, энергии ветра, энергии приливов, геотермальной энергии и/или биомассы. Это связано с тем, что эти источники энергии практически неисчерпаемы, легко доступны и не производят или производят относительно небольшое количество проблематичных отходов.

Кислород, необходимый для производства синтез-газа в установке производства синтез-газа, включает кислород, произведенный установкой электролиза, с добавлением при необходимости кислорода, поступающего из установки разделения воздуха. Использование кислорода, произведенного электролизом, позволяет сэкономить на установке разделения воздуха, обычно используемой для подачи окислителя в установку производства синтез-газа.

В настоящем изобретении весь кислород, извлеченный из установки электролиза, можно использовать для генерации синтез-газа. Однако, если имеется потребность в водороде для процесса, с помощью установки электролиза можно обеспечивать

избыток кислорода для экспорта в другие процессы, которые требуют кислородного сырья, и/или кислород для сгорания в установке обратной конверсии водяного газа. Часть кислорода, производимого установкой электролиза и подаваемого в установку производства синтез-газа, может находиться в диапазоне 30–100% по объему от общего количества электролитического кислорода, а для сжигания при обратной конверсии водяного газа часть кислорода, производимого электролизом, может находиться в диапазоне 0–70% по объему, предпочтительно 10–50% по объему, более предпочтительно 10–25% по объему от общего количества электролитического кислорода.

Водород из установки электролиза используют в процессе в сырьевом газе для установки обратной конверсии водяного газа. Часть водорода также можно подавать в установку синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша, т. е. часть водорода из установки электролиза можно подавать в обход установки обратной конверсии водяного газа. Дополнительно или альтернативно часть водорода можно подавать в установку гидроочистки. Часть водорода, производимого установкой электролиза и подаваемого в установку обратной конверсии водяного газа, может находиться в диапазоне 30–100% по объему, предпочтительно 30–60% по объему, более предпочтительно 40–50% по объему от общего количества электролитического водорода. Предпочтительно 40–60% электролитического водорода подают в синтез Фишера — Тропша. Необязательно 0–10% электролитического водорода можно подавать в установку гидроочистки.

В дополнение к установке электролиза в процессе можно использовать внешние источники водорода, но это менее предпочтительно и по существу не требуется.

Таким образом процесс настоящего изобретения обеспечивает более эффективный и более экологически безопасный процесс получения ценных углеводородных продуктов Фишера — Тропша, чем процессы предшествующего уровня техники.

Изобретение описано со ссылкой на прилагаемые чертежи, причем:

на Фиг. 1 представлена принципиальная схема технологического процесса в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения.

Специалистам в данной области будет понятно, что чертежи являются схематическими и что в промышленной установке могут потребоваться дополнительные элементы оборудования, такие как емкости орошения, компрессоры, насосы, вакуумные насосы, датчики температуры, датчики давления, клапаны для сброса давления, управляющие клапаны, контроллеры расхода, контроллеры уровня, баки для временного хранения, баки для хранения и т. п. Обеспечение таких дополнительных элементов оборудования не является частью настоящего изобретения и осуществляется в соответствии с обычной практикой проектирования объектов химической промышленности.

На Фиг. 1 твердые бытовые отходы или эквивалентное сырье подают по линии 10 в установку 12 производства синтез-газа, содержащую установку газификации, в которую через трубопровод 14 подают поток газообразного кислорода, производимый в установке 16 электролиза. В установке газификации сырье взаимодействует при повышенной температуре и давлении с кислородом для получения потока синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода, диоксид углерода и пар. Установка производства синтез-газа может дополнительно содержать отдельные установки частичного окисления или риформинга смол ниже по потоку от установки газификации для обеспечения полной конверсии сырья в синтез-газ. Установка 12 производства синтез-газа может дополнительно содержать теплообменное оборудование для охлаждения синтез-газа ниже точки росы и один или более сосудов разделения газа и жидкости для извлечения конденсата из синтез-газа.

Синтез-газ поступает из установки 12 производства синтез-газа при приемлемых температуре и давлении по трубопроводу 18 в установку 20 для удаления диоксида углерода, работающую за счет абсорбции с использованием системы промывки жидкого абсорбента. Система промывки в установке для удаления диоксида углерода производит поток диоксида углерода и поток очищенного синтез-газа,

содержащего водород и монооксид углерода. Выше по потоку от установки для удаления диоксида азота можно использовать один или более этапов очистки (не показаны) для удаления нежелательных загрязнителей, таких как карбонилсульфид, цианид водорода и тяжелые металлы, такие как ртуть, из синтез-газа, извлекаемого из установки производства синтез-газа.

Поток диоксида углерода извлекают из установки 20 для удаления диоксида углерода по трубопроводу 22, обрабатывают при необходимости для удаления остаточных загрязнителей, таких как сероводород, в установке очистки (не показана) и подают при приемлемых температуре и давлении в установку 24 обратной конверсии водяного газа, включающую сосуд, содержащий приемлемый катализатор обратной конверсии водяного газа на основе оксида переходного металла. Поток водорода подают в установку обратной конверсии водяного газа по трубопроводу 26. Если установка обратной конверсии водяного газа включает секцию сгорания для предварительного нагрева сырьевого газа, поток кислорода можно необязательно подавать из установки 16 электролиза по трубопроводу 41. Диоксид углерода и водород вступают в реакцию в присутствии катализатора обратной конверсии водяного газа для получения газопродуктового потока, содержащего монооксид углерода и водяной пар. Установка обратной конверсии водяного газа включает теплообменное устройство, расположенное ниже по потоку от реактора обратной конверсии водяного газа, которое охлаждает газ-продукт ниже точки росы, и один или более газожидкостных сепараторов, которые отделяют полученный конденсат для получения потока газа, содержащего монооксид углерода.

Поток газа, содержащий монооксид углерода, извлеченный из установки 24 обратной конверсии водяного газа, может содержать непрореагировавший диоксид углерода, и в таком случае газ, содержащий монооксид углерода, можно подавать в установку 20 для удаления диоксида углерода или предпочтительно подают в отдельную установку удаления диоксида углерода (не показана) ниже по потоку от одного или более газожидкостных сепараторов в установке 24 конверсии водяного газа. Преимущество использования отдельной установки для удаления диоксида

углерода в установке обратной конверсии водяного газа заключается в том, что диоксид углерода будет менее вероятно содержать загрязнители, и поэтому установка для удаления диоксида углерода может работать по-другому и/или использовать другой абсорбент в меньшем количестве. Диоксид углерода, извлеченный из потока газа, содержащего монооксид углерода, возвращается в реактор обратной конверсии водяного газа.

Выход из установки обратной конверсии водяного газа, включая любой этап удаления диоксида углерода, представляет собой поток газообразного монооксида углерода.

Поток газообразного монооксида углерода извлекают из установки 24 обратной конверсии водяного газа через трубопровод 28 и объединяют с синтез-газом, извлеченным из установки 20 для удаления диоксида углерода по трубопроводу 30, для образования объединенной газовой смеси в трубопроводе 32. При необходимости объединенную газовую смесь можно обрабатывать в установке очистки (не показана) для удаления остаточных загрязнителей и ядов катализатора Фишера — Тропша, таких как сероводород, ниже по потоку от установки 20 для удаления диоксида углерода и выше по потоку от установки 38 синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша.

Объединенную газовую смесь в трубопроводе 32 можно необязательно объединять с потоком водорода, поступающим по трубопроводу 34, для регулирования молярного соотношения водорода и монооксида углерода при необходимости, и полученную смесь подают по трубопроводу 36 при приемлемых температуре и давлении в установку 38 синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша.

Установка 38 синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша содержит трубчатый реакционный сосуд, содержащий носители катализатора, содержащие кобальтовый катализатор Фишера — Тропша, расположенный в множестве трубок внутри реактора. Водород и монооксид углерода вступают в реакцию в присутствии катализатора с образованием смеси газообразных и жидких

углеводородов и воды Фишера — Тропша в качестве побочного продукта. Смесь углеводородов обрабатывают в установке 38 синтеза углеводородов для отделения воды Фишера — Тропша от газообразных и жидких углеводородов. Воду Фишера — Тропша извлекают из установки 38 синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша и подают через трубопровод 40 в установку 16 электролиза.

Установка 16 электролиза содержит один или более электролизеров, которые преобразуют воду 40 Фишера — Тропша в кислород и водород с использованием электрической энергии, обеспечиваемой источником электрической энергии (не показан). Кислород, произведенный установкой электролиза, подают по трубопроводу 14 в установку 12 производства синтез-газа. Если в установке обратной конверсии водяного газа предусмотрена установка сгорания, кислород можно подавать в нее с помощью установки 16 электролиза по трубопроводу 41. Любой избыток кислорода можно направлять в отдельный процесс по экспортному трубопроводу (не показан). Водород извлекают из установки 16 электролиза через трубопровод 42. Водород из трубопровода 42 подают по трубопроводу 26 в установку 24 обратной конверсии водяного газа. Необязательно часть водорода в трубопроводе 42 можно пускать в обход установки 24 обратной конверсии водяного газа и подавать через трубопровод 34 непосредственно в сырьевой газ для установки 38 синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша. Необязательно часть водорода из трубопровода 42 можно подавать по трубопроводу 56 в установку 46 гидроочистки.

Установка 38 синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша производит один или более потоков углеводородов, включая, без ограничений, расплавленный углеводородный воск и/или конденсат легких углеводородов, который представляет собой жидкость при температуре окружающей среды. Один или более из углеводородных продуктов из установки 38 синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша подают при приемлемых температуре и давлении по трубопроводу 44 в установку 46 гидроочистки. Установка гидроочистки содержит один или более сосудов, содержащих катализатор, такой как катализатор гидроизомеризации, гидрогенизации, гидродеоксигенации и/или гидрокрекинга,

который конвертирует углеводородный воск или углеводородный конденсат в один или более ценных углеводородных продуктов. В установку гидроочистки подают водород. Можно использовать любой источник водорода, однако в установку 46 гидроочистки приемлемым образом подают часть водорода, произведенного в установке 16 электролиза, по трубопроводу 56. Ценные углеводородные продукты, такие как керосин, извлекают из установки 46 гидроочистки через трубопровод 48.

В дополнительных вариантах осуществления процесс можно улучшить следующим образом:

1. Установка 24 обратной конверсии водяного газа производит воду в виде побочного продукта. Воду или ее часть можно подавать из установки 24 обратной конверсии водяного газа через трубопровод 52 в установку электролиза в дополнение к воде Фишера — Тропша. При необходимости воду Фишера — Тропша также можно дополнять с помощью дополнительной подачи воды через трубопровод 54.
2. С помощью установки 38 синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша производят газообразные углеводороды в составе углеводородной смеси. Часть газообразных углеводородов можно извлекать из установки 38 синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша и подавать через трубопровод 58 в качестве остаточного газа Фишера — Тропша обратно в установку 12 производства синтез-газа, где его можно использовать в качестве топлива, и/или пара, реформированного и/или подвергнутого частичному окислению для получения потока газа, содержащего водород / монооксид углерода, для применения в процессе, или в сочетании с сырьем. Альтернативно или дополнительно часть остаточного газа Фишера — Тропша можно подавать непосредственно в установку 24 обратной конверсии водяного газа или подвергать этапу адиабатического парового риформинга (предриформинга) для конвертации высших углеводородов в метан, и полученную предварительно реформированную газовую смесь подают в установку 24 обратной конверсии водяного газа.
3. Для генерации дополнительного кислорода, подаваемого в установку производства синтез-газа по трубопроводу 60, можно использовать криогенную установку разделения воздуха (ASU) (не показана).

Изобретение будет дополнительно описано посредством ссылки на следующий вычисленный пример схемы технологического процесса в соответствии с Фиг. 1, в котором O_2 из установки 16 электролиза дополнительно подавали в секцию сгорания реактора обратной конверсии водяного газа, а часть водорода из трубопровода 42 подавали в установку 46 гидроочистки через трубопровод 56. Схема основана на значении 1000 кмоль/ч синтез-газа из установки 12 генерации синтез-газа, и конечный продукт Фишера — Тропша, выраженный как CH_2 , основан на содержании CO для конечного сравнения.

Поток		14	18	22	26	28	30	32	36
Молярный расход:									
Вода	кмоль/ч	-	-	-	-	-	-	-	-
Водород	кмоль/ч	-	404	-	1573	851	404	1255	1255
Монооксид углерода	кмоль/ч	-	351	-	-	241	351	592	592
Диоксид углерода	кмоль/ч	-	245	241	-	-	4	4	4
Кислород	кмоль/ч	420	-	-	-	-	-	-	-
Продукт Фишера — Тропша (в молях CH_2)	кмоль/ч	-	-	-	-	-	-	-	-
Всего	кмоль/ч	420	1000	241	1573	1092	759	1851	1851

Поток		40	41	42	44	48	52	54	56
Молярный расход:									
Вода	кмоль/ч	564	-	-	-	-	723	319	-
Водород	кмоль/ч	-	-	1605	-	-	-	-	31
Монооксид углерода	кмоль/ч	-	-	-	-	-	-	-	-
Диоксид углерода	кмоль/ч	-	-	-	-	-	-	-	-
Кислород	кмоль/ч	-	241	-	-	-	-	-	-
Продукт Фишера — Тропша (в молях CH_2)	кмоль/ч	-	-	-	507	507	-	-	-
Всего	кмоль/ч	564	241	1605	507	507	723	319	31

Сравнительный пример без установки 24 обратной конверсии водяного газа, соединенной с установкой 16 электролиза, также был смоделирован на той же основе. Были получены следующие результаты:

Поток		14	18	22	30	34	36
Молярный расход:							
Вода	кмоль/ч	-	-	-	-	-	-
Водород	кмоль/ч	-	404	-	404	340	744

Монооксид углерода	кмоль/ч	-	351	-	351	-	351
Диоксид углерода	кмоль/ч	-	245	241	4	-	4
Кислород	кмоль/ч	179	-	-	-	-	-
Продукт Фишера — Тропша (в молях CH_2)	кмоль/ч	-	-	-	-	-	-
Всего	кмоль/ч	179	1000	241	759	340	1099

Поток		40	42	44	48	54	56	60
Молярный расход:								
Вода	кмоль/ч	335	-	-	-	24	-	-
Водород	кмоль/ч	-	359	-	-	-	19	-
Монооксид углерода	кмоль/ч	-	-	-	-	-	-	-
Диоксид углерода	кмоль/ч	-	-	-	-	-	-	-
Кислород	кмоль/ч	-	-	-	-	-	-	241
Продукт Фишера — Тропша (в молях CH_2)	кмоль/ч	-	-	301	301	-	-	-
Всего	кмоль/ч	335	359	301	301	24	19	241

В этом случае продукт Фишера — Тропша при 301 кмоль/ч на 41% ниже, чем в случае, содержащем установку обратной конверсии водяного газа.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Процесс синтеза углеводородов, включающий этапы (a) получения синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода из сырья в установке производства синтез-газа, (b) удаления диоксида углерода из синтез-газа в установке для удаления диоксида углерода для получения потока диоксида углерода и очищенного синтез-газа, содержащего водород и монооксид углерода, и (c) синтеза смеси углеводородов из очищенного синтез-газа в установке синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша с совместным получением потока воды Фишера — Тропша, причем (i) по меньшей мере часть потока воды Фишера — Тропша подают в установку электролиза для получения потока кислорода, который подают в установку производства синтез-газа, и потока водорода, (ii) по меньшей мере часть потока диоксида углерода, извлеченного из установки удаления диоксида углерода, и часть потока водорода, полученного в установке электролиза, подают в установку обратной конверсии водяного газа для получения потока монооксида углерода, и (iii) по меньшей мере часть потока монооксида углерода из установки обратной конверсии водяного газа подают в установку синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша.

2. Процесс по п. 1, в котором сырье содержит природный газ, попутный газ, уголь, биомассу, или твердые бытовые отходы, или эквивалент, содержащий небиогенный углерод.

3. Процесс по п. 2, в котором сырье представляет собой природный газ, а установка производства синтез-газа содержит установку каталитического частичного окисления, установку некаталитического частичного окисления или установку автотермического риформинга.

4. Процесс по п. 2, в котором исходное сырье представляет собой уголь, биомассу, или твердые бытовые отходы, или эквивалент, содержащий небиогенный углерод, и установка производства синтез-газа содержит установку газификации, необязательно с одной или более расположенными ниже по потоку технологическими установками, выбранными из установки частичного окисления,

установки риформинга смолы и реакторов очистки, содержащих материал для очистки.

5. Процесс по любому из пп. 1–4, в котором установка для удаления диоксида углерода содержит систему физической промывки или систему реакционной промывки.

6. Процесс по любому из пп. 1–5, в котором установка синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша содержит трубчатый реактор, в котором носители катализатора, содержащие катализатор Фишера — Тропша, расположены внутри одной или более трубок, охлаждаемых охлаждающей средой.

7. Процесс по любому из пп. 1–6, дополнительно включающий этап (d) обогащения смеси углеводородов, синтезированных в установке синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша в установке гидроочистки, для получения углеводородных продуктов.

8. Процесс по п. 7, в котором установка гидроочистки содержит один или более сосудов, содержащих катализатор, выбранный из катализатора гидроизомеризации, катализатора гидрогенизации, катализатора гидродеоксигенации и/или катализатора гидрокрекинга.

9. Процесс по п. 7 или п. 8, в котором часть потока водорода из установки электролиза подают в установку гидроочистки.

10. Процесс по любому из пп. 1–9, в котором поток воды, произведенный установкой обратной конверсии водяного газа, подают в установку электролиза.

11. Процесс по любому из пп. 1–10, в котором часть потока водорода из установки электролиза подают в установку синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша.

12. Процесс по любому из пп. 1–11, в котором поток кислорода, обеспеченный установкой электролиза, используют для сжигания части сырьевого газа, содержащего диоксид углерода, и водорода, подаваемого в установку обратной конверсии водяного газа, для повышения температуры сырьевого газа.

13. Процесс по любому из пп. 1–12, в котором воду, образованную в установке обратной конверсии водяного газа, подают в установку электролиза.

14. Процесс по любому из пп. 1–13, в котором остаточный газ, содержащий один или более из метана, этана, пропана, бутана и углеводородов C5–C10, извлекают из установки синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша и подают в установку производства синтез-газа.

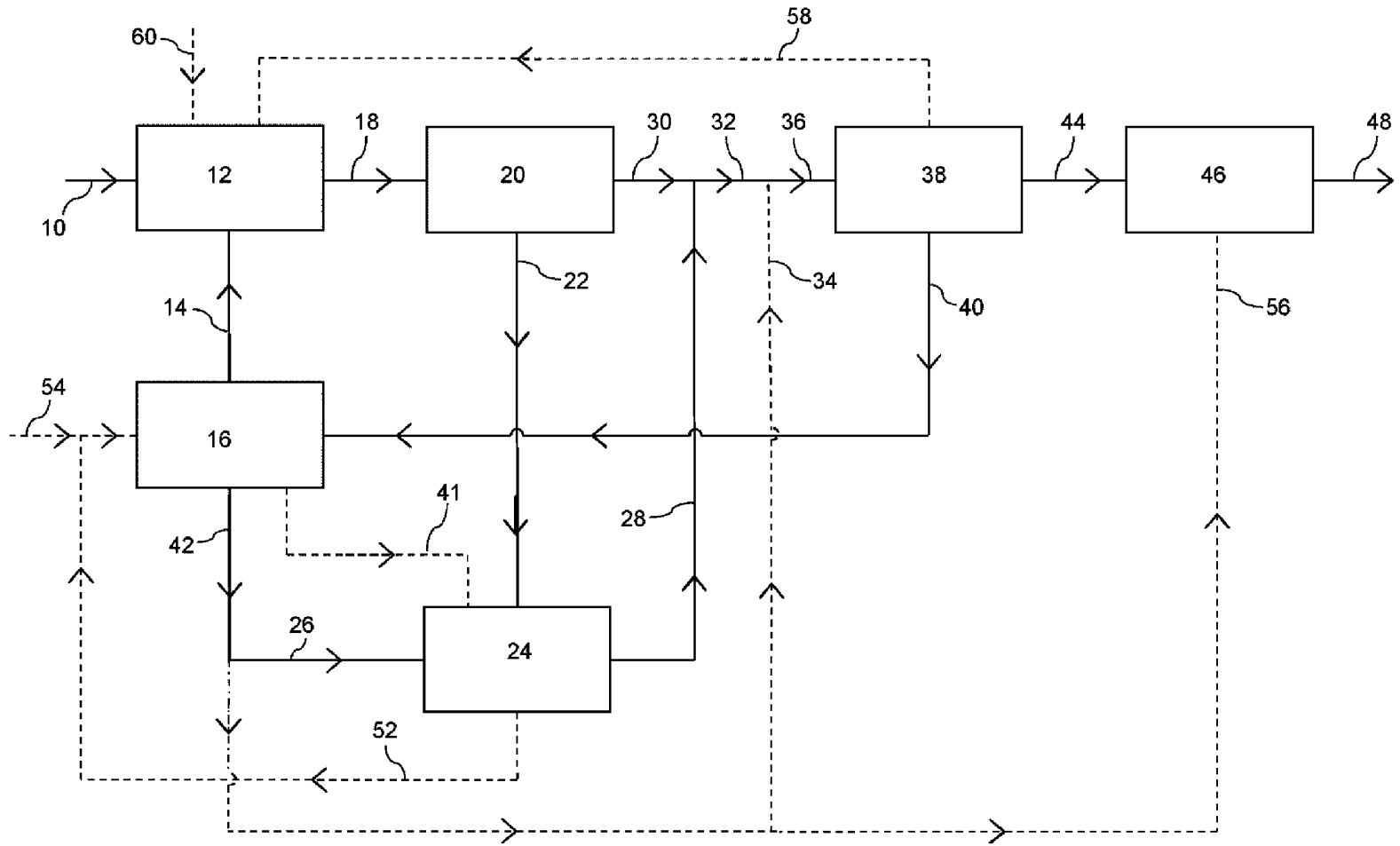
15. Процесс по любому из пп. 1–13, в котором остаточный газ, содержащий один или более из метана, этана, пропана, бутана и углеводородов C5–C10, извлекают из установки синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша и подвергают отдельному этапу риформинга для получения подвергнутого риформингу остаточного газа, содержащего водород, который подают в установку синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша и/или установку обратной конверсии водяного газа.

16. Процесс по любому из пп. 1–15, в котором углеводородные продукты, извлеченные из установки гидроочистки, подают в установку разделения для извлечения газов C1–C4, лигроиновой фракции, по меньшей мере одной фракции керосина и/или газойля и тяжелой фракции.

17. Система для реализации процесса по любому из пп. 1–16, содержащая (a) установку производства синтез-газа для получения синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода, из сырья, (b) установку для удаления диоксида углерода, соединенную с установкой производства синтез-газа, для удаления диоксида углерода из синтез-газа и получения потока диоксида углерода и очищенного синтез-газа, содержащего водород и монооксид углерода, и

(с) установку синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша, соединенную с установкой удаления диоксида углерода, для синтеза смеси углеводородов из очищенного синтез-газа с совместным получением потока воды Фишера — Тропша, причем (i) установка электролиза соединена с установкой синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша, выполненной с возможностью получения по меньшей мере части воды Фишера — Тропша для создания потока кислорода, который выполнен с возможностью подачи в установку производства синтез-газа, и потока водорода, (ii) установка обратной конверсии водяного газа соединена с установкой удаления диоксида углерода и установкой электролиза и выполнена с возможностью получения по меньшей мере части потока диоксида углерода из установки удаления диоксида углерода и части потока водорода, производимого установкой электролиза, для создания потока монооксида углерода, и (iii) установка синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша соединена с установкой обратной конверсии водяного газа для получения по меньшей мере части потока монооксида углерода.

18. Система по п. 17, дополнительно содержащая (d) установку гидроочистки, соединенную с установкой синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша для обогащения смеси углеводородов для получения углеводородных продуктов.



Фиг. 1