

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202391044** (13) **A1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2023.07.05**

(22) Дата подачи заявки  
**2021.10.13**

(51) Int. Cl. **C01B 3/16** (2006.01)  
**C01B 3/38** (2006.01)  
**C10K 3/02** (2006.01)  
**C10L 3/08** (2006.01)  
**C01B 25/04** (2006.01)  
**C07C 1/12** (2006.01)  
**C07C 29/151** (2006.01)  
**C25B 1/04** (2021.01)  
**C25B 1/23** (2021.01)

**(54) КОНВЕРСИЯ CO<sub>2</sub> И H<sub>2</sub> В СИНТЕТИЧЕСКОЕ ТОПЛИВО**

(31) **20201822.2; 21185825.3**

(32) **2020.10.14; 2021.07.15**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2021/078304**

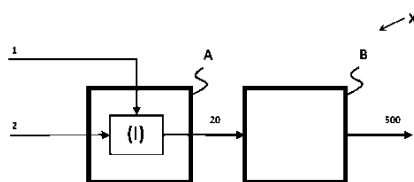
(87) **WO 2022/079098 2022.04.21**

(71) Заявитель:  
**ТОПСЁЭ А/С (DK)**

(72) Изобретатель:  
**Де Саркар Судип, Аасберг-Петерсен  
Ким, Кристенсен Томас Сандаль,  
Мортенсен Петер Мёльгаард (DK)**

(74) Представитель:  
**Беляева Е.Н. (BY)**

(57) Изобретение касается установки, например углеводородной установки, которая включает этап (А) получения синтез-газа и этап (В) синтеза, в ходе которых осуществляют синтез указанного синтез-газа с получением из него продукта, такого как углеводородный продукт. Этап (А) получения синтез-газа в основном включает секцию обратной конверсии водяного газа с электрическим обогревом (э-ОКВД). Кроме того, параллельно с секцией (I) э-ОКВД может использоваться секция (II) парового риформинга метана с электрическим обогревом (э-ПРМ). В указанной установке эффективно используют различные потоки, в частности потоки CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>. Кроме того, настоящее изобретение касается способа получения потока продукта, такого как поток углеводородного продукта.



**A1**

**202391044**

**202391044**

**A1**

## Конверсия CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> в синтетическое топливо

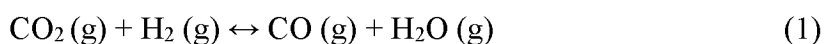
### ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение касается установки, такой как углеводородная установка, в которой эффективно используют различные потоки, в частности, диоксид углерода. Кроме того, настоящим изобретением предоставляется способ получения потока продукта, такого как поток углеводородного продукта. Установка и способ по настоящему изобретению обеспечивают в целом более эффективное использование диоксида углерода.

### УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

В свете увеличения выбросов CO<sub>2</sub> в атмосферу в ходе промышленной революции все большую актуальность приобретают способы улавливания и использования углерода (CCU). В соответствии с одним из способов использования CO<sub>2</sub>, может осуществляться конверсия CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> в синтез-газ (газ, богатый CO и H<sub>2</sub>), который в дальнейшем может быть преобразован в ценные продукты, такие как спирты (в том числе метанол), топливо (например, бензин, реактивное топливо, керосин) и/или дизельное топливо, произведенное, например, с помощью синтеза Фишера-Тропша (F-T)), и/или олефины и т.д.

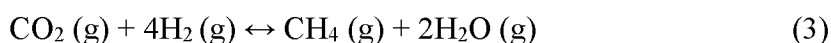
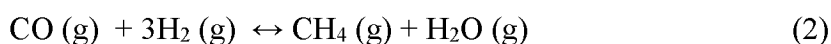
Существующие технологии в основном фокусируются на автономных процессах обратной реакции конверсии водяного газа (ОРКВГ) для конверсии водяного газа CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> в синтез-газ. Затем может осуществляться преобразование синтез-газа в ценные продукты на дальнейших этапах процесса в соответствии с описанием выше. Реакция обратной конверсии водяного газа проходит в соответствии со следующим уравнением:



Реакция (1) ОРКВГ представляет собой эндотермический процесс, для которого требуются значительные затраты энергии для достижения необходимой степени конверсии. Высокие температуры необходимы для достижения достаточной степени конверсии диоксида углерода в монооксид углерода, чтобы обеспечить рентабельность процесса. Однако в традиционных реакторах с подогреваемым сжиганием, например, природного газа или другого горючего,

температура прореагировавшего газа может быть ограничена, например, 850 - 900°C. В качестве альтернативы высокие степени конверсии диоксида углерода также могут быть обеспечены за счет использования высокого отношения  $H_2/CO_2$ . Тем не менее, из-за этого зачастую получают синтез-газа с (слишком) очень высоким отношением  $H_2/CO$  для синтеза на последующих этапах. Кроме того, увеличение использования водорода приведет к увеличению стоимости его производства.

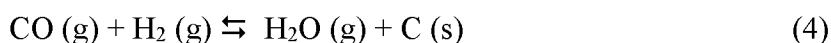
Традиционно ископаемое топливо используют для подачи тепла, необходимого для эндотермического процесса, что приводит к увеличению выбросов  $CO_2$  и, таким образом, к снижению эффективного его использования. В реакциях обратной конверсии водяного газа ранее целью было ограничить протекание метанизации параллельно с реакцией обратной конверсии водяного газа, которая обычно затруднена при переходе к температурам выше 500°C, когда кинетика реакции метанизации увеличивается на катализаторах, традиционно не реагирующих при такой реакции. Такая метанизация является нежелательной побочной реакцией, которая снижает выход технологического газа, и обычно принимаются попытки избежать или максимально уменьшить метанизацию. Образование нежелательных побочных продуктов, например, метана, происходит в результате одной или обеих реакций метанизации:



Настоящее изобретение основано на типе реактора, в котором можно проводить реакцию обратной конверсии водяного газа при такой высокой температуре, что больше нет необходимости избегать реакции метанизации, поскольку большая часть образовавшегося метана впоследствии будет преобразована в водород,  $CO_2$  и  $CO$  в реакции обратной метанизации. Кроме того, любой метан, присутствующий в сырьевом газе, также может быть преобразован в синтез-газ в соответствии с обратными реакциями метанизации. Настоящее изобретение также основано на признании того, что предварительным условием для появления такой возможности, является использование катализатора, способного катализировать как обратную конверсию водяного газа, так и метанизацию.

Технологии, основанные только на реакции ОКВД, имеют и другие недостатки. При необходимости, подача углеводородов в процесс может осуществляться с использованием других исходных потоков. Примером может служить наличие углеводородов на последующем этапе синтеза (например, поток с высоким содержанием пропана и бутана на этапе Ф-Т; остаточный газ, содержащий различные углеводороды на этапе Ф-Т; бензино-лигроиновая фракция на этапе Ф-Т. Переработка таких углеводородов не может осуществляться в реакторе ОКВД без катализатора, обладающего активностью парового риформинга (например, реакция, обратная реакции (2) или (3)). Если углеводородные потоки с последующего этапа синтеза не используют, по меньшей мере, частично для производства дополнительных количеств синтез-газа, весь процесс может оказаться нерентабельным. Это же справедливо для случая, если в качестве дополнительного исходного потока для установки используют поток углеводородов, такой как природный газ. Сырьевые потоки  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  могут также содержать меньшие количества углеводородов.

Еще одной проблемой реактора ОКВД является конверсия  $\text{CO}_2$  в  $\text{CO}$ , исключая дальнейшее превращение  $\text{CO}$  в углерод. Этот углерод может быть как в виде углерода, образующегося на катализаторе, так и углерода, образующегося на внутренних стенках металлических частей реактора. В последнем случае образование углерода также может быть в форме коррозии, известной как металлическое запыливание. Основными реакциями образования углерода, которые следует учитывать при конверсии  $\text{CO}_2$  в  $\text{CO}$ , являются реакция БудАТра и реакции восстановления  $\text{CO}$ , соответственно представленные в следующем виде:



Обе реакции являются экзотермическими и поэтому предпочтительны при более низких температурах. Образование углерода и металлическое запыливание обычно происходят при температурах от низких до умеренных вплоть до 400 - 800°C в зависимости от рабочих условий, состава сырьевого газа, температуры сырья и т.д. Реакция восстановления  $\text{CO}$  может оказаться особенно серьезной проблемой при обеспечении режима реакции обратной конверсии водяного газа,

поскольку целью реактора обратной конверсии водяного газа является практически полное отсутствие  $\text{H}_2\text{O}$  в сырье, поскольку это снижает потенциал конверсии в соответствии с реакцией обратной конверсии водяного газа. Однако это также указывает на высокую вероятность образования углерода в первой части реактора обратной конверсии водяного газа в результате реакции восстановления  $\text{CO}$ , поскольку сочетание высокого парциального давления  $\text{H}_2$  и низкого парциального давления  $\text{H}_2\text{O}$  создает большую движущую силу для этой реакции. В этом отношении преимуществом является параллельное протекание реакции метанизации в соответствии с реакцией (2) и/или (3).

Как видно, эта реакция снижает парциальное давление образующегося  $\text{CO}$  и одновременно увеличивает парциальное давление  $\text{H}_2\text{O}$ , причем оба аспекта эффективно снижают возможность протекания реакции восстановления  $\text{CO}$ . Кроме того, риск образования углерода на катализаторе в результате реакции восстановления  $\text{CO}$  снижается в том случае, когда также имеет место реакция метанизации, поскольку механизм каталитической реакции в перспективе адсорбированных атомов углерода является промежуточным звеном в схеме реакции метанизации (как описано H.S. Bengaard, J.K. Nørskov, J. Sehested, B.S. Clausen, L.P. Nielsen, A.M. Møhlenbroek, J.R. Rostrup-Nielsen, "Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts", *Journal of Catalysis*, том 209, Выпуск 2, 2002, стр. 365-384). Это означает, что любые образовавшиеся атомы углерода вместо полимеризации до углеродного слоя на поверхности катализатора могут гидrogenизироваться до метана. Это дает преимущество при разработке функционального катализатора.

Кроме того, одновременное протекание процесса метанизации в реакторе обратной конверсии водяного газа приводит к высвобождению химической энергии для нагрева системы, и повышается температура, поскольку метанизация является экзотермическим процессом. Поскольку реакция восстановления  $\text{CO}$  также является экзотермической, повышение температуры, создаваемое реакцией метанизации, приводит к снижению потенциала реакции восстановления  $\text{CO}$ , и когда температура повышается до определенного уровня, потенциал для реакции восстановления  $\text{CO}$  отсутствует полностью. Этот точный уровень будет зависеть от конкретной концентрации реагента, температуры на входе и давления, но обычно будет находиться в диапазоне  $600 - 800^\circ\text{C}$ , выше которого реакция

восстановления СО протекать не будет. Экзотермия, генерируемая реакцией метанизации, также приводит к наибольшему повышению температуры на активном участке поверхности катализатора, где обычно происходят реакции образования углерода. Таким образом, экзотермия реакции метанизации оказывает положительное влияние на снижение потенциала образования углерода.

В такой конфигурации реактор э-ОКВД позволяет повышать температуру от относительно низкой на входе до высокой температуры газового продукта в реакторе. Реакция метанизации ((2) и/или (3)) происходит преимущественно в первой части реактора, тогда как образующийся метан превращается в  $\text{CO}_2$ , СО и  $\text{H}_2$  в остальной части реактора при температуре выше 600 - 800°C. Таким образом, эта конфигурация позволяет уменьшить потенциал образования углерода (за счет уменьшения содержания СО и увеличения содержания  $\text{H}_2\text{O}$ ) в первой части реактора, а нижняя часть того же реактора превращает образующийся метан обратно в СО при высокой температуре без какого-либо потенциала для образования углерода.

Для улучшения существующих технологий в настоящем документе описан новый способ получения синтез-газа и синтеза из указанного синтез-газа для получения продуктов из синтез-газа, преимущественно из исходных потоков  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ . Предлагаемая концепция имеет, по меньшей мере, следующие преимущества:

1. Конверсия  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в синтез-газ может осуществляться с необходимым отношением  $\text{H}_2:\text{CO}$  без подачи внешнего углеводородного исходного потока для установки. При необходимости, может осуществляться подача одного или более дополнительных исходных углеводородных потоков в установку.
2. Высокая степень конверсии в реакции ОКВД может быть получена при использовании реактора с электрическим нагревом.
3. Возможна конверсия любых потоков углеводородного сырья, которые подают совместно на этап получения синтез-газа.
4. Может быть достигнуто более эффективное использование  $\text{CO}_2$  в качестве сырья,
5. Отсутствует риск нагарообразования или металлического пылеобразования от монооксида углерода.

В дальнейшем формулировка «селективная ОКВД» означает, что только реакция обратной конверсии водяного газа происходит либо на катализаторе, либо в реакторе, тогда как «неселективная ОКВД» означает, что другие реакции, такие как одна или более реакций метанизации (в том числе и обратная метанизация) происходит в дополнение к обратной конверсии водяного газа.

#### КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Предлагается установка, включающая:

- a. этап (А) получения синтез-газа, при этом указанный этап получения синтез-газа содержит секцию (I) обратной конверсии водяного газа с электрическим обогревом (э-ОКВД), и;
- b. этап (В) синтеза;

Указанная установка дополнительно включает:

- первый сырьевой поток, содержащий водород, который подают в секцию (I) э-ОКВД; и второй сырьевой поток, содержащий диоксид углерода, который подают в секцию (I) э-ОКВД; или
- комбинированный сырьевой поток (8), содержащий водород и диоксид углерода, который подают в секцию (I) э-ОКВД;

причем указанная секция (I) э-ОКВД выполнена с возможностью конверсии, по меньшей мере, части указанного первого сырьевого потока и, по меньшей мере, части указанного второго сырьевого потока – или, по меньшей мере, части указанного комбинированного сырьевого потока – в первый поток синтез-газа и подачи потока синтез-газа на этап (В) синтеза, и

причем указанная секция э-ОКВД содержит структурированный катализатор, содержащий макроскопическую структуру электропроводящего материала, способного катализировать как обратную реакцию конверсии водяного газа, так и реакцию метанизации.

В указанной установке эффективно используют различные потоки, в частности, потоки  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ . Также предлагается способ получения потока продукта, такого как поток углеводородного продукта, в котором используют описанную выше установку.

Дополнительные подробности технологии представлены в прилагаемых зависимых пунктах формулы изобретения, Фигурах и Примерах.

#### ОПИСАНИЕ ФИГУР.

Технология иллюстрируется с помощью следующих схематических изображений, на которых:

На Фигуре 1 показана первая схема изобретения, в которой этап (А) получения синтез-газа включает секцию (I) э-ОКВД.

На Фигуре 1а показан вариант Фигуры 1 с рециркуляцией углеводородсодержащих потоков (3а и 3б) с этапа (В) синтеза на этап (А) получения синтез-газа.

На Фигуре 2 показана другая компоновка изобретения, в которой этап (А) получения синтез-газа включает секцию (II) риформинга, расположенную параллельно указанной секции (I) э-ОКВД.

На Фигуре 2а показан вариант Фигуры 2, в котором секция (II) риформинга представляет собой секцию (IIа) автотермического риформинга.

На Фигуре 2б показан вариант Фигуры 2, на котором секция (II) риформинга представляет собой секцию (IIб) парового риформинга метана.

На Фигуре 2с показан вариант Фигуры 2, на котором секция (II) риформинга представляет собой секцию (IIс) парового риформинга метана с электрическим обогревом.

На Фигуре 3 показан вариант Фигуры 2с, на котором первый сырьевой поток (1), содержащий  $H_2$ , поступает из секции (III) электролиза.

На Фигуре 4 показана компоновка изобретения, включая этап извлечения компонентов (С), расположенный между этапом (А) получения синтез-газа и этапом (В) синтеза.

#### ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Если не указано иное, указанные значения процентного содержания газа означают объемные проценты.



С годами все больше внимания уделяется улавливанию и утилизации углерода. Предлагаемая компоновка обеспечивает решение для утилизации  $\text{CO}_2$  в присутствии  $\text{H}_2$  для производства синтез-газа и последующего преобразования такого синтез-газа в ценные продукты, такие как полученное из синтез-газа жидкое топливо, также известное как синтетическое топливо. Для конверсии исходных потоков  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в синтетический газ в основном используют секцию ОКВД с электрическим обогревом (э-ОКВД). В секции ОКВД с электрическим обогревом может использоваться как селективная, так и неселективная ОКВД. Кроме того, параллельно с э-ОКВД может использоваться секция парового риформинга метана с электрическим обогревом (э-ПРМ).

В настоящей технологии сырьевые потоки, содержащие диоксид углерода и водород, в основном обрабатывают в секции э-ОКВД. Кроме того, по меньшей мере, один сырьевой поток, содержащий углеводороды, может обрабатываться в секции э-ПРМ, используемой параллельно секции э-ОКВД. В одном варианте осуществления сырьевой поток, содержащий углеводороды, также может обрабатываться в секции э-ОКВД.

В данном контексте термин «сырьевой поток, содержащий углеводороды» означает газ, содержащий один или более углеводородов и, возможно, другие компоненты. Таким образом, обычно исходный газ, содержащий углеводороды, включает углеводородный газ, такой как  $\text{CH}_4$ , и, при необходимости, также и высшие углеводороды, часто в относительно небольших количествах, в дополнение к различным количествам других газов. Высшие углеводороды – это компоненты с двумя или более атомами углерода, например, этан и пропан. Примерами «углеводородного газа» могут быть природный газ, газ бытового назначения, бензиновая фракция или смесь метана и высших углеводородов, биогаз или СНГ. Углеводородами также могут быть компоненты с другими атомами, помимо углерода и водорода, например, оксигенаты. Термин «исходный газ, содержащий углеводороды» означает исходный газ, содержащий углеводородный газ с одним или более углеводородами в смеси с водяным паром, водородом и, возможно, другими компонентами, такими как монооксид углерода, диоксид углерода, азот и аргон.

Термин «синтез-газ» предназначен для обозначения газа, содержащего водород, монооксид углерода, а также диоксид углерода и небольшие количества других газов, таких как аргон, азот, метан и т.д.

В первом аспекте предложена установка, включающая:

- a. этап (А) получения синтез-газа, при этом указанный этап получения синтез-газа содержит секцию (I) обратной конверсии водяного газа с электрическим обогревом (э-ОКВД), и;
- b. этап (В) синтеза.

Установка дополнительно включает:

- первый сырьевой поток, содержащий водород, который подают в секцию э-ОКВД; и
- второй сырьевой поток, содержащий диоксид углерода, который подают в секцию э-ОКВД

В качестве альтернативы раздельным первому и второму сырьевым потокам установка может включать комбинированный сырьевой поток, содержащий водород и диоксид углерода, который подают в секцию (I) э-ОКВД.

Причем указанная секция (I) э-ОКВД выполнена с возможностью конверсии, по меньшей мере, части указанного первого сырьевого потока и, по меньшей мере, части указанного второго сырьевого потока (или, по меньшей мере, части указанного комбинированного сырьевого потока) в первый поток синтез-газа и подачи потока синтез-газа (например, указанного первого потока синтез-газа) на этап (В) синтеза.

В одном аспекте первый сырьевой поток, содержащий водород, который подают в секцию э-ОКВД, и второй сырьевой поток, содержащий диоксид углерода, который подают в секцию э-ОКВД, предназначены для смешивания с получением комбинированного сырьевого потока, который подают в секцию э-ОКВД.

Первый поток синтез-газа соответственно имеет следующий состав (по объему):

- 40 - 70% H<sub>2</sub> (сухой)
- 10 - 40% CO (сухой)
- 2 - 20% CO<sub>2</sub> (сухой)

Первый поток синтез-газа может дополнительно содержать другие компоненты, такие как метан, водяной пар и/или азот.

#### *Первый сырьевой поток*

Предусмотрен первый сырьевой поток, содержащий водород, который подают на этап (А) получения синтез-газа. Первый сырьевой поток состоит преимущественно из водорода. Первый сырьевой поток определяется как «поток с высоким содержанием водорода». Это означает, что большую часть этого потока составляет водород; то есть водород составляет более 75%, например, более 85%, предпочтительно более 90%, более предпочтительно более 95%, еще более предпочтительно более 99% этого сырьевого потока. Первый водородосодержащий сырьевой поток может быть получен в одном или более электролизерах. В дополнение к водороду первый сырьевой поток может, например, содержать пар, азот, аргон, монооксид углерода, диоксид углерода и/или углеводороды. При необходимости, в этом сырьевом потоке может присутствовать незначительное содержание кислорода, обычно менее 100 ч./млн. Первый сырьевой поток соответствующим образом содержит лишь незначительные количества углеводорода, например, менее 5% углеводородов, менее 3% углеводородов или менее 1% углеводородов.

#### *Второй сырьевой поток*

Предусмотрен второй сырьевой поток, содержащий диоксид углерода, который подают на этап получения синтез-газа. Второй сырьевой поток состоит преимущественно из  $\text{CO}_2$ . Второй сырьевой поток определяется как «поток с высоким содержанием  $\text{CO}_2$ ». Это означает, что большую часть этого потока составляет  $\text{CO}_2$ ; то есть  $\text{CO}_2$  составляет более 75%, например, более 85%, предпочтительно более 90%, более предпочтительно более 95%, еще более предпочтительно более 99% этого сырьевого потока. Источником второго сырьевого потока, содержащего диоксид углерода, может быть поток выходящих газов из одной или более химических установок. Кроме того, источником второго сырьевого потока, содержащего диоксид углерода, может быть диоксид углерода, который получен из одного или более технологических потоков или из атмосферного воздуха. Другим источником второго сырьевого потока может быть  $\text{CO}_2$ , который улавливается или извлекается из газообразных продуктов горения,

полученных, например, в пламенных нагревателях, установках парового риформинга и/или в электростанциях. Второй сырьевой поток, помимо  $\text{CO}_2$ , может содержать, например, пар, кислород, азот, оксигенаты, амины, аммиак, монооксид углерода и/или углеводороды. Второй сырьевой поток соответствующим образом содержит лишь незначительные количества углеводорода, например, менее 5% углеводородов, менее 3% углеводородов или менее 1% углеводородов.

Второй сырьевой поток, содержащий диоксид углерода, может (в качестве альтернативы или дополнительно) представлять собой поток, содержащий  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , который выходит из секции электролиза, предназначенной для конверсии сырьевого потока  $\text{CO}_2$  в поток, содержащий  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ .

В конкретном аспекте часть потока  $\text{CO}_2$  подают непосредственно на этап (А) получения синтез-газа в качестве указанного второго сырьевого потока, содержащего диоксид углерода, а другую часть этого потока  $\text{CO}_2$  подают в секцию электролиза, где его преобразуют в поток, содержащий  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Поток, содержащий  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , далее может подаваться на этап (А) получения синтез-газа.

#### *Комбинированный сырьевой поток*

В качестве альтернативы отдельным первому и второму сырьевым потокам установка может включать комбинированный сырьевой поток, содержащий водород и диоксид углерода, который подают в секцию (I) э-ОКВД. Обычно содержание водорода в этом комбинированном сырье составляет 40 - 80%, предпочтительно 50 - 70%.

Обычно содержание диоксида углерода в этом комбинированном сырье составляет 15 - 50%, предпочтительно 20 - 40%. Обычно содержание монооксида углерода в этом комбинированном сырье составляет 0 - 10%. Обычно отношение водорода к диоксиду углерода в этом комбинированном сырье составляет 1 - 5, предпочтительно 2 - 4.

В дополнение к водороду и диоксиду углерода комбинированный сырьевой поток может, например, включать водяной пар, азот, аргон, монооксид углерода и/или углеводороды. Комбинированный сырьевой поток подходящим образом содержит лишь незначительные количества углеводородов, например, менее 5% углеводородов, менее 3% углеводородов или менее 1% углеводородов.

Часть комбинированного сырьевого потока может быть получена совместным электролизом водно-парового сырья и сырьевого  $\text{CO}_2$ .

### *Третий сырьевой поток*

Третий сырьевой поток, содержащий углеводороды, поступает из-за пределов установки и может подаваться на этап (А) получения синтез-газа. Третий сырьевой поток может дополнительно содержать другие компоненты, такие как  $\text{CO}_2$  и/или  $\text{CO}$  и/или  $\text{H}_2$  и/или пар и/или другие компоненты, такие как азот и/или аргон. Соответственно, третий сырьевой поток состоит в основном из углеводородов или смеси углеводородов и водяного пара. Третий сырьевой поток из углеводородов определяется как «поток с высоким содержанием углеводородов». Это означает, что большую часть этого потока составляют углеводороды; то есть углеводороды составляют более 25%, например, более 50%, например, более 75%, как, например, более 85%, предпочтительно более 90%, более предпочтительно более 95%, еще более предпочтительно более 99% этого сырьевого потока составляют углеводороды. Концентрация углеводородов в этом третьем сырьевом потоке определяется до добавления пара (т.е. определяется как «сухая концентрация»).

Примером такого третьего сырьевого потока также может являться поток природного газа, который подают извне установки. В соответствии с одним аспектом указанный третий сырьевой поток содержит один или более углеводородов, которые выбраны из метана, этана, пропана или бутана.

Источник третьего потока, содержащего углеводороды, находится вне установки. Выражение «вне установки» или «внешний источник» означает, что поток не является потоком, рециркулируемым с какого-либо этапа синтеза в установке (или рециркулируемым потоком, который подвергался дальнейшей переработке или преобразованию). В качестве источника третьего сырьевого потока, содержащего углеводороды, который подают извне установки, может использоваться природный газ, СНГ, отходящий газ нефтепереработки, бензино-лигроиновая фракция и углеводороды из возобновляемых источников, однако могут использоваться и другие источники.

### Секция э-ОКВД

Первичная секция этапа синтез-газа (А) представляет собой секцию обратной конверсии водяного газа с электрическим обогревом (э-ОКВД). Обратная конверсия водяного газа с электрическим обогревом (э-ОКВД) использует реактор с электрическим сопротивлением для выполнения более эффективного процесса обратной конверсии водяного газа и существенно снижает или предпочтительно избегает использования ископаемого топлива в качестве источника тепла.

Секцию э-ОКВД используют в настоящем изобретении для проведения обратной реакции конверсии водяного газа между  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ . В первом варианте осуществления секция э-ОКВД подходящим образом содержит:

- структурированный катализатор, содержащий макроскопическую структуру электропроводящего материала, способного катализировать как обратную реакцию конверсии водяного газа, так и реакцию метанизации, при этом указанный структурированный катализатор содержит макроскопическую структуру электропроводящего материала, при этом указанная макроскопическая структура поддерживает керамическое покрытие, причем указанное керамическое покрытие поддерживает каталитически активный материал (для селективной э-ОКВД);
- корпус высокого давления, в котором находится указанный структурированный катализатор, причем указанный корпус высокого давления содержит впускное отверстие подачи указанного сырья и выходное отверстие отвода продукта синтез-газа; причем указанное входное отверстие подачи расположено таким образом, что указанное сырье входит в указанный структурированный катализатор с первого конца указанного структурированного катализатора, а указанный синтетический газовый продукт выходит из указанного структурированного катализатора со второго конца указанного структурированного катализатора;
- теплоизоляционный слой между указанным структурированным катализатором и указанным корпусом высокого давления; и

- по меньшей мере, два проводника, электрически соединенные с указанным структурированным катализатором и с источником электропитания, расположенным снаружи указанного корпуса высокого давления, причем указанный источник электропитания по своим габаритам рассчитан на нагрев, по меньшей мере, части указанного структурированного катализатора до температуры, по меньшей мере, 500°C посредством пропускания электрического тока через указанную макроскопическую структуру из электропроводящего материала; причем указанные, по меньшей мере, два проводника соединены со структурированным катализатором в месте на структурированном катализаторе ближе к указанному первому концу указанного структурированного катализатора, чем к указанному второму концу указанного структурированного катализатора, и причем структурированный катализатор выполнен с возможностью направления электрического тока для прохождения от одного проводника по существу ко второму концу структурированного катализатора и возврата ко второму из указанных, по меньшей мере, двух проводников, и причем структурированный катализатор имеет электроизолирующие части, выполненные с возможностью направления тока от одного проводника, который ближе к первому конца структурированного катализатора, чем ко второму концу, ко второму концу структурированного катализатора и обратно ко второму проводнику ближе к первому концу структурированного катализатора, чем ко второму концу.

Во втором варианте осуществления секция э-ОКВД подходящим образом содержит:

- структурированный катализатор, содержащий макроскопическую структуру электропроводящего материала, способного катализировать как обратную реакцию конверсии водяного газа, так и реакцию метанизации, при этом указанный структурированный катализатор содержит макроскопическую структуру электропроводящего материала, при этом указанная макроскопическая структура поддерживает керамическое покрытие, причем указанное

керамическое покрытие поддерживает каталитически активный материал (для неселективной э-ОКВД);

- при необходимости, верхний слой, расположенный поверх структурированного катализатора, включающий гранулированный катализатор, способный катализировать как реакцию метанизации, так и обратную реакцию конверсии водяного газа (для неселективной э-ОКВД);
- при необходимости, нижний слой, расположенный под структурированным катализатором, включающий гранулированный катализатор, способный катализировать как реакцию метанизации, так и обратную реакцию конверсии водяного газа (для неселективной э-ОКВД);
- корпус высокого давления, в котором находится указанный структурированный катализатор, при этом указанный корпус высокого давления содержит впускное отверстие подачи указанного сырья и выходное отверстие отвода продукта синтез-газа; при этом указанное входное отверстие подачи расположено так, что указанное сырье входит в указанный структурированный катализатор с первого конца указанного структурированного катализатора, а указанный синтетический газовый продукт выходит из указанного структурированного катализатора со второго конца указанного структурированного катализатора;
- теплоизоляционный слой между указанным структурированным катализатором и указанным корпусом высокого давления; и
- по меньшей мере, два проводника, электрически соединенные с указанным структурированным катализатором и с источником электропитания, расположенным снаружи указанного корпуса высокого давления, причем указанный источник электропитания по своим габаритам рассчитан на нагрев, по меньшей мере, части указанного структурированного катализатора до температуры, по меньшей мере, 500°C посредством пропускания электрического тока через указанную макроскопическую структуру из



электропроводящего материала; причем указанные, по меньшей мере, два проводника соединены со структурированным катализатором в месте на структурированном катализаторе ближе к указанному первому концу указанного структурированного катализатора, чем к указанному второму концу указанного структурированного катализатора, и причем структурированный катализатор выполнен с возможностью направления электрического тока для прохождения от одного проводника по существу ко второму концу структурированного катализатора и возврата ко второму из указанных, по меньшей мере, двух проводников, и причем структурированный катализатор имеет электроизолирующие части, выполненные с возможностью направления тока от одного проводника, который ближе к первому концу структурированного катализатора, чем ко второму концу, ко второму концу структурированного катализатора и обратно ко второму проводнику ближе к первому концу структурированного катализатора, чем ко второму концу.

Корпус высокого давления имеет расчетное давление 2 - 30 бар. Корпус высокого давления может также иметь расчетное давление 30 - 200 бар., по меньшей мере, два проводника обычно проходят через корпус высокого давления в фитинге, благодаря чему, по меньшей мере, два проводника электрически изолированы от корпуса высокого давления. Корпус высокого давления имеет одно или более входных отверстий, которые расположены рядом, по меньшей мере, с одним фитингом или в комбинации с фитингом, которые позволяют охлаждающему газу проходить рядом с проводником, вокруг проводника или внутри, по меньшей мере, одного проводника внутри корпуса высокого давления. Температура на выходе из секции (I) э-ОКВД удобным образом составляет 900°C или выше, предпочтительно 1000°C или выше, еще более предпочтительно 1100°C или выше.

В случае неселективной э-ОКВД помимо реакции ОКВД происходит также метанизация согласно реакциям (2) и/или (3). Преимущество этого состоит в том, что концентрация монооксида углерода внутри реактора ниже, чем если бы имела место только обратная конверсия водяного газа. Это особенно важно в диапазоне низких и умеренных температур до приблизительно 600 - 800°C. В этом

температурном диапазоне существует вероятность нагарообразования или металлической пыли, или эта вероятность значительно выше при использовании селективного катализатора ОКВД, чем при использовании неселективного катализатора.

В одном варианте осуществления реакция(и) метанизации также происходит на входе в реактор и вблизи него. Однако при заданной температуре (зависит от состава исходного газа, давления, активности катализатора, степени подвода тепла и других факторов) термодинамически будет выгодна обратная реакция метанизации. Иными словами, в первой части реактора ОКВД будет образовываться метан, а во второй части после первой части метан будет расходоваться в соответствии с обратными реакциями (2) и/или (3).

В одном варианте осуществления реактора э-ОКВД по изобретению реактор э-ОКВД содержит структурированный катализатор. Указанный структурированный катализатор имеет первую реакционную зону, расположенную ближе всего к первому концу указанного структурированного катализатора, при этом первая реакционная зона имеет общую экзотермическую реакцию, и вторую реакционную зону, расположенную ближе всего ко второму концу указанного структурированного катализатора, при этом вторая реакционная зона имеет общую эндотермическую реакцию. Предпочтительно указанная первая реакционная зона имеет протяженность от первых 5% до первых 60% длины общей реакционной зоны в реакторе, при этом реакционная зона понимается как объем реакторной системы, катализирующей метанизацию и обратные реакции конверсии водяного газа, оцененные на пути потока через каталитическую зону.

Совместная активность, как по обратной конверсии водяного газа, так и по метанизации в реакторе э-ОКВД согласно изобретению предусматривает, что схема реакции внутри реактора будет начинаться как экзотермическая в передней части реакторной системы, но на выходе из реакторной системы будет заканчиваться как эндотермическая. Это относится к теплу реакции ( $Q_r$ ), добавленному или удаленному во время такой реакции, в соответствии с общим тепловым балансом системы реактора идеального вытеснения:

$$F \cdot C_{pm} \cdot dT/dV = Q_{add} + Q_r = Q_{add} + \sum (-\Delta_r H_i) \cdot (-r_i)$$

где  $F$  – расход технологического газа,  $C_{pm}$  – теплоемкость,  $V$  – объем реакционной зоны,  $T$  – температура,  $Q_{add}$  – подвод/отвод энергии из окружающей среды,  $Q_r$  – подвод/отвод энергии, связанный с химическими реакциями, которые представляют собой сумму всех химических реакций, протекающих в объеме, и рассчитываются как произведение энтальпии реакции и скорости данной реакции.

В одном варианте осуществления при использовании неселективного реактора ОКВД объемная концентрация метана в газе, выходящем из реактора э-ОКВД, составляет менее 6%, например, менее 4% или предпочтительно менее 3%. Высокая температура газообразного продукта обеспечивает низкую концентрацию метана в конечном продукте синтез-газа, несмотря на то что концентрация метана имеет пик где-то вдоль зоны реакции. Таким образом, данная конфигурация реактора может работать с небольшим количеством метана или вообще без метана в сырьевом потоке и только с небольшим количеством метана в газовом продукте, но с пиковой концентрацией метана внутри реакционной зоны выше, чем в исходном газе и/или газовом продукте. В большинстве случаев предпочтительно, чтобы концентрация метана в синтез-газе была как можно ниже, поскольку метан не выступает в качестве реагента в синтезе далее по ходу процесса, таком как синтез метанола или синтез Фишера-Тропша.

В одном варианте осуществления концентрация метана в секции э-ОКВД выше, чем концентрации газа на входе в секцию э-ОКВД и концентрация газа на выходе из секции э-ОКВД.

Секция э-ОКВД содержит один или более реакторов э-ОКВД и в одном из вариантов осуществления состоит из одного реактора э-ОКВД. В этом варианте осуществления концентрация метана (по меньшей мере) в одной точке внутри реактора может быть выше, чем концентрация метана как в исходном газе реактора, так и в газе на выходе из реактора.

Низкая концентрация метана может достигаться за счет высокой температуры на выходе из реактора э-ОКВД. Высокая температура имеет дополнительное преимущество, которое заключается в более высокой степени конверсии из  $CO_2$  в  $CO$ . В одном варианте осуществления температура газа на выходе из реактора э-ОКВД выше  $900^\circ C$ , например, выше  $1000^\circ C$  или даже выше  $1050^\circ C$ . Преимущество предлагаемого реактора состоит в том, что здесь может

достигаться более высокая температура, чем та, что обычно возможна в реакторе нагревом от внешнего источника.

Еще одним средством обеспечения низкой концентрации на выходе из реактора э-ОКВД является давление на уровне от низкого до умеренного, например, 5 - 20 бар или 8 - 12 бар. В этом варианте газ, выходящий из секции э-ОКВД, обычно будет охлаждаться, а вода будет (частично) удаляться путем конденсации с дальнейшим сжатием до желаемого давления для последующих областей применения.

В одном варианте осуществления за секцией э-ОКВД следует секция (II) риформинга, которая подходящим образом включает установку автотермического риформинга (АТР). Как правило, реактор АТР включает горелку, камеру сгорания и слой катализатора, который находится в огнеупорном корпусе высокого давления. В реакторе АТР после частичного сгорания сырья, содержащего углеводород, с использованием субстехиометрических количеств кислорода осуществляется паровой риформинг потока водородного сырья, которое прошло частичное сгорание, в неподвижном слое катализатора парового риформинга. Из-за высоких температур паровой риформинг частично происходит в камере сгорания. Реакции парового риформинга сопутствует реакция конверсии водяного газа. Как правило, на выходе из реактора газ находится на уровне или близко к равновесию реакций парового риформинга и водяного газа. Более подробная информация об АТР и ее полное описание известны из литературы, например, работы *Studies in Surface Science and Catalysis* («Исследования в области химии поверхности и катализа»), т. 152, *Synthesis gas production for FT synthesis* («Производство синтез газа для синтеза Фишера-Тропша»), глава 4, стр. 258–352, 2004.

В этом случае выходящий из реактора э-ОКВД газ направляется в установку автотермического риформинга. В этом варианте газ, выходящий из реактора э-ОКВД, вступает в реакцию с окислителем с получением конечного синтез-газа. Конечный синтез-газ в этом варианте осуществления обычно имеет температуру выше 950°C, например, выше 1020°C, или 1050°C или выше. В этом конкретном варианте осуществления температура на выходе из реактора э-ОКВД обычно составляет 600 - 900°C, например, 700 - 850°C. Реактор э-ОКВД в этом варианте осуществления может быть селективным либо предпочтительно неселективным. В

одном варианте осуществления исходный газ, содержащий углеводороды, добавляют к газу, выходящему из реактора э-ОКВД, перед установкой автотермического риформинга. Это может быть, например, остаточный газ из расположенной далее по ходу процесса установки синтеза Фишера-Тропша.

В вариантах осуществления с использованием АТР после неселективного реактора ОКВД концентрация выходящего из реактора ОКВД метана предпочтительно будет низкой, например, менее 20% или предпочтительно менее 12%. Преимущество относительно низкой концентрации заключается в том, что в установке автотермического риформинга необходимо меньше окислителя.

В вариантах с использованием АТР после реактора ОКВД выходящий из реактора ОКВД газ предпочтительно не охлаждается (за исключением потери тепла и за счет смешивания с другими потоками). При охлаждении газа потребление кислорода в АТР увеличивается.

Преимущество варианта с использованием АТР заключается в том, что необходимая для реактора э-ОКВД мощность из-за более низкой температуры на выходе снижается. В одном варианте осуществления весь кислород или его часть такого кислорода, который образуется при электролизе пара для получения водорода для реактора э-ОКВД, используется в установке автотермического риформинга.

В качестве окислителя для установки автотермического риформинга может выступать кислород, воздух, смесь воздуха и кислорода, либо окислитель, содержащий более 80% кислорода, например, более 90% кислорода. Окислитель также может включать другие компоненты, такие как пар, азот и/или аргон. Обычно окислитель в этом случае будет содержать 5 - 20% водяного пара.

В одном варианте осуществления перед секцией э-ОКВД может находиться реактор. Этот реактор может быть адиабатическим или охлаждаемым, а катализатор обычно представляет собой гранулы. Весь первый сырьевой поток или его часть, а также весь второй сырьевой поток или его часть направляют в этот реактор. В реакторе протекают реакции ОКВД и метанизации (1-3). Температура на выходе из этого реактора обычно находится в диапазоне 400-700°C. Выходящий из этого реактора поток, при необходимости, подают в секцию э-ОКВД после охлаждения и конденсации части образовавшейся  $H_2O$ . Преимущество здесь

заключается в том, что количество  $\text{CO}_2$  в выходящем из секции э-ОКВД потоке будет ниже.

В частном варианте осуществления газ, содержащий монооксид углерода, диоксид углерода, водород и метан, смешивается с третьим сырьевым потоком, содержащий углеводороды (например, остаточный газ или легкие углеводороды), который подают в секцию э-ОКВД. В качестве альтернативы третий сырьевой поток состоит исключительно из указанного газа, содержащего монооксид углерода, диоксид углерода, водород и метан. В качестве одного из примеров можно привести остаточный газ из секции синтеза Фишера-Тропша. Такой газ может содержать, например:

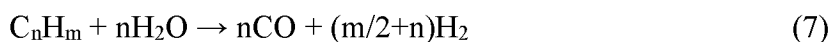
10 - 30%	$\text{CO}$
20 - 70%	$\text{CO}_2$
10 - 30%	$\text{H}_2$
5 - 25%	$\text{CH}_4$
0,2 - 10%	других углеводородов

Такой поток можно добавлять непосредственно в секцию э-ОКВД. В качестве альтернативы этот поток сначала пропускается через реактор конверсии водяного газа вместе с паром (обратная реакция по отношению к реакции 1 выше):



Это снижает концентрацию  $\text{CO}$  на входе в секцию э-ОКВД, за счет чего снижается вероятность нагарообразования.

Выходящий поток из реактора конверсии водяного газа также может быть направлен в другой реактор (реактор удаления высших углеводородов). Этот реактор для удаления высших углеводородов может быть адиабатическим или охлаждаемым, а катализатор обычно представляет собой гранулы. В этом реакторе для удаления высших углеводородов протекает реакция (1) ОКВД (или реакция (6) конверсии), а также реакции (2-3) метанизации или обратные реакции метанизации (в зависимости от состава газа, температуры и давления). Кроме того, в этом реакторе может происходить паровой риформинг высших углеводородов:



Условия в реакторе предпочтительно регулируются для конверсии более 90%, например, более 95% неметановых углеводородов, присутствующих в исходной смеси. Преимущество удаления или существенного снижения содержания неметановых углеводородов состоит в том, что значительно снижается риск нагарообразования в реакторе(ах) э-ОКВД в секции э-ОКВД.

Температура на выходе из этого реактора удаления высших углеводородов обычно находится в диапазоне 400 - 700°C. Выходящий из этого реактора поток, при необходимости, подают в секцию э-ОКВД после охлаждения и конденсации части образовавшейся  $H_2O$ . Преимущество здесь заключается в том, что количество  $CO_2$  в выходящем из секции э-ОКВД потоке будет ниже. Перед подачей в секцию э-ОКВД выходящий поток можно смешивать с первым и вторым сырьевыми потоками.

Реактор э-ОКВД также включает внутреннюю трубку, которая электрически изолирована от структурированного катализатора, но при этом между ней и структурированным катализатором осуществляется теплообмен, причем указанная внутренняя трубка предназначена для отвода полученного газа из структурированного катализатора, так что между газом, поступающим через внутреннюю трубку, осуществляется теплообмен с газом, поступающим над структурированным катализатором. Соединение между структурированным катализатором и указанными, по меньшей мере, двумя проводниками может представлять собой механическое соединение, сварное соединение, паяное соединение или их комбинацию.

Электропроводящий материал подходящим образом содержит напечатанную на 3D-принтере или экструдированную и спеченную макроскопическую структуру, при этом указанная макроскопическая структура поддерживает керамическое покрытие, причем указанное керамическое покрытие поддерживает каталитически активный материал. Структурированный катализатор может содержать массив макроскопических структур, электрически соединенных друг с другом. Макроскопическая структура может иметь множество параллельных, непараллельных и/или лабиринтных каналов. Перед указанным структурированным катализатором внутри указанной напорной оболочки реактор обычно дополнительно содержит слой второго каталитического материала.

В одном аспекте реактор э-ОКВД дополнительно содержит каталитический материал в виде гранул катализатора, экструдатов или гранулятов, загруженных в каналы указанной макроскопической структуры. Реактор э-ОКВД может дополнительно содержать систему управления, предназначенную для управления подачей электроэнергии, чтобы гарантировать, что температура газа, выходящего из корпуса высокого давления, находится в заданном диапазоне, и/или что степень конверсии исходного газа находится в пределах заданного диапазона.

При использовании по тексту настоящего документа термин «макроскопическая структура» означает, что структура достаточно велика, чтобы ее можно было увидеть невооруженным глазом без увеличительных устройств. Как правило, макроскопическая структура имеет размеры в диапазоне от нескольких сантиметров до нескольких метров. Макроскопическая структура предпочтительно имеет такие размеры, чтобы они соответствовали, по меньшей мере, частично, внутренним размерам корпуса высокого давления, что позволяет сэкономить место для теплоизоляционного слоя и проводников.

Керамическое покрытие с каталитически активным материалом или без него может быть нанесено непосредственно на металлическую поверхность путем протравной грунтовки. Протравная грунтовка является известной технологией, ее описание приведено, например, в работе Cybulski, A., и Moulijn, J. A., «Структурированные катализаторы и реакторы» (Structured catalysts and reactors), Marcel Dekker, Inc, Нью-Йорк, 1998, Глава 3, в ссылочных материалах в настоящем документе. Керамическое покрытие может быть нанесено на поверхность макроскопической структуры, а затем может быть добавлен каталитически активный материал. В качестве альтернативы на макроскопическую структуру наносят керамическое покрытие, содержащее каталитически активный материал.

Макроскопическая структура предпочтительно изготовлена путем экструзии смеси порошкообразных металлических частиц и связующего вещества до экструдированной структуры и последующего спекания экструдированной структуры, в результате чего получают материал с высоким отношением геометрической площади поверхности на объем. Керамическое покрытие, которое может содержать каталитически активный материал, наносят на макроскопическую структуру перед вторым спеканием в окислительной атмосфере для образования химических связей между керамическим покрытием и



макроскопической структурой. В качестве альтернативы, каталитически активный материал может наноситься на керамическое покрытие путем пропитки после второго спекания. Когда между керамическим покрытием и макроскопической структурой образуются химические связи, возможна особенно высокая теплопроводность между электрически нагреваемой макроскопической структурой и каталитически активным материалом, который расположен на керамическом покрытии, что обеспечивает тесный и почти прямой контакт между источником тепла и каталитически активным материалом макроскопической структуры. Из-за непосредственной близости между источником тепла и каталитически активным материалом теплообмен является эффективным, в результате чего макроскопическая структура может очень эффективно нагреваться. Таким образом, возможен компактный реактор риформинга с точки зрения переработки газа на объем реактора, и, следовательно, реактор риформинга, содержащий макроскопическую структуру, может быть компактным. В реакторе риформинга по изобретению не нужна печь, что значительно уменьшает размер такого реактора с электрическим нагревом.

Предпочтительно проводники выполнены из материалов, отличных от тех, из которых изготовлена макроскопическая структура. Проводники могут быть изготовлены, например, из железа, никеля, алюминия, меди, серебра или их сплава. Керамическое покрытие представляет собой электроизоляционный материал и, как правило, имеет толщину в диапазоне приблизительно 100 мкм, например, 10 - 500 мкм. Кроме того, катализатор может располагаться внутри корпуса высокого давления и в каналах внутри макроскопической структуры, вокруг макроскопической структуры или же по ходу процесса перед макроскопической структурой и/или по ходу процесса после макроскопической структуры для поддержки ее каталитической функции.

В реакторе э-ОКВД структурированный катализатор в указанной реакторной системе может иметь отношение площади эквивалентного диаметра горизонтального поперечного сечения структурированного катализатора к высоте структурированного катализатора в диапазоне 0,1 - 2,0.

Предпочтительно макроскопическая структура включает Fe, Ni, Cu, Co, Cr, Al, Si или их сплав. Такой сплав может содержать дополнительные элементы, такие как Mn, Y, Zr, C, Co, Mo или их комбинации. Предпочтительно каталитически

активный материал представляет собой частицы, имеющие размер 5 нм - 250 нм. Каталитически активный материал может содержать, например, медь, никель, рутений, родий, иридий, платину, кобальт или их комбинацию. Таким образом, возможен вариант, когда каталитически активный материал представляет собой комбинацию никеля и родия и другую комбинацию никеля и иридия. Керамическое покрытие может представлять собой, например, оксид, содержащий Al, Zr, Mg, Ce и/или Ca. Покрытие может представлять собой, например, алюминат кальция или алюмомагниева шпинель. Такое керамическое покрытие может содержать дополнительные элементы, такие как La, Y, Ti, K или их комбинации.

В одном аспекте осуществления установки молярное отношение углерода в третьем сырьевом потоке, содержащем углеводороды, предпочтительно в случае, когда третий сырьевой поток является внешним по отношению к установке, к углероду в CO<sub>2</sub> во втором сырьевом потоке составляет менее 0,3, предпочтительно менее 0,25 и более предпочтительно менее 0,20 или даже менее 0,10.

При использовании секции э-ОКВД (по сравнению с обычной пламенной секцией ОКВД) можно производить газовый продукт с низким содержанием CO<sub>2</sub>, что желательно в некоторых областях применения, например, при синтезе Ф-Т или синтезе метанола, поскольку высокая температура работы э-ОКВД обеспечивает высокую степень конверсии CO<sub>2</sub> в CO.

#### *Секция автотермического риформинга*

В одном аспекте этап получения синтез-газа может включать секцию установки автотермического риформинга (АТР), содержащую один или более автотермических реакторов (АТР), причем первый, второй, третий и четвертый сырьевой потоки здесь подают в указанную секцию АТР. В качестве альтернативы, по меньшей мере, часть комбинированного сырьевого потока может подаваться в секцию АТР. Часть или все количество третьего сырьевого потока может подвергаться десульфуриванию и предварительному риформингу. Все сырьевые потоки, при необходимости, предварительно нагревают. Ключевой частью секции автотермического риформинга является реактор автотермического риформинга. Как правило, реактор автотермического риформинга включает горелку, камеру сгорания и слой катализатора, который находится в огнеупорном корпусе высокого давления. В реакторе автотермического риформинга после частичного сгорания

сырья с содержанием углеводорода с использованием субстехиометрических количеств кислорода осуществляют паровой риформинг потока водородного сырья, которое прошло частичное сгорание, в неподвижном слое катализатора парового риформинга. Из-за высоких температур паровой риформинг частично происходит в камере сгорания. Реакции парового риформинга сопутствует реакция конверсии водяного газа. Как правило, на выходе из реактора газ находится на уровне или близко к равновесию реакций парового риформинга и водяного газа.

Как правило, температура выходящего газа из реактора автотермического риформинга составляет 900 - 1100 °С. Выходящий газ, как правило, содержит  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  и пар. Кроме того, в выходящем газе в незначительных количествах могут присутствовать и другие компоненты, такие как метан, азот и аргон. Рабочее давление реактора автотермического риформинга будет составлять 5 - 100 бар или более предпочтительно 15 - 60 бар.

Поток синтез-газа из реактора автотермического риформинга охлаждают в цепи охлаждения, которая обычно включает один или более котлов-утилизаторов избыточного тепла (КУИТ) и один или более дополнительных теплообменников. Охлаждающей средой в КУИТ является вода (исходный поток в котел), которая испаряется с получением пара. Поток синтез-газа дополнительно охлаждают до уровня ниже температуры конденсации, например, путем предварительного нагрева технического оборудования и/или частичного предварительного нагрева одного или более исходных потоков и охлаждения в воздушном и/или водяном охладителе. Конденсированную  $H_2O$  отводят в виде технологического конденсата в сепараторе с получением потока синтез-газа с низким содержанием  $H_2O$ , который направляют на этап синтеза.

«Секция АТР» может представлять собой секцию частичного окисления (ЧО). Секция ЧО представляет собой секцию, схожую с секцией АТР, за исключением того факта, что реактор АТР заменен реактором ЧО. Как правило, реактор ЧО включает горелку и камеру сгорания, которые находятся в огнеупорном корпусе высокого давления.

Секция АТР также может представлять собой секцию каталитического частичного окисления (КЧО).

### Этап (А) получения синтез-газа

Этап получения синтез-газа по настоящему изобретению преимущественно может включать одну или более дополнительных секций, отличных от описанной выше секции э-ОКВД.

В одном предпочтительном аспекте этап (А) получения синтез-газа может включать секцию (II) риформинга, расположенную параллельно указанной секции (I) э-ОКВД; причем указанная установка включает третий сырьевой поток, содержащий углеводороды для подачи в указанную секцию (II) риформинга, и причем указанная секция (II) риформинга выполнена с возможностью конверсии, по меньшей мере, части указанного третьего сырьевого потока во второй поток синтез-газа.

Второй поток синтез-газа может иметь следующий состав (по объему):

- 40 - 70% H<sub>2</sub> (сухой)
- 10 - 30% CO (сухой)
- 2 - 20% CO<sub>2</sub> (сухой)
- 0.5 - 5% CH<sub>4</sub>

В этом аспекте первый поток синтез-газа из секции (I) э-ОКВД предназначен для объединения со вторым потоком синтез-газа из секции (II) риформинга для получения объединенного потока синтез-газа. Этот объединенный поток синтез-газа предназначен для подачи на этап (B) синтеза.

В соответствии с этим аспектом секция (II) риформинга может быть выбрана из группы, состоящей из секции (IIa) установки автотермического риформинга (АТР), секции (IIb) парового риформинга метана (ПРМ) и секции (IIc) парового риформинга метана с электрическим обогревом (э-ПРМ).

В одном аспекте секция (II) риформинга представляет собой секцию (IIa) установки автотермического риформинга (АТР). В этом аспекте установка (X) дополнительно включает четвертый сырьевой поток, содержащий пар, и, при необходимости, пятый сырьевой поток, содержащий кислород, который подают в секцию (IIa) установки автотермического риформинга (АТР). Четвертый сырьевой поток, содержащий пар, также будет необходим, если секция риформинга представляет собой ПРМ или э-ПРМ.

В другом аспекте секция риформинга представляет собой секцию (Пс) парового риформинга метана с электрическим обогревом (э-ПРМ). В этом аспекте установка (X) не включает сырьевой поток, содержащий кислород, который подают в секцию (Пс) парового риформинга метана с электрическим обогревом (э-ПРМ). Благодаря этому аспекту можно обеспечить снижение общего выхода  $\text{CO}_2$  из установки.

В одном аспекте, по меньшей мере, часть второго сырьевого потока, содержащего диоксид углерода, подают в секцию (П) риформинга.

Третий сырьевой поток, содержащий углеводороды, может быть представлен сырьем в виде природного газа.

#### Этап (В) синтеза

Как отмечалось выше, установка включает этап (В) синтеза. Соответственно, этап (В) синтеза предназначен для конверсии указанного первого потока синтез-газа и, при необходимости, указанного второго потока синтез-газа, по меньшей мере, в поток продукта и, при необходимости, в поток углеводородсодержащего отходящего газа. В его состав могут входить другие технологические элементы, такие как компрессор, теплообменник, сепаратор и т.д.

Подходящим образом отношение водород/монооксид углерода в потоке синтез-газа на подаче на указанный этап (В) синтеза находится в диапазоне 1,00 - 4,00, предпочтительно 1,50 - 3,00, более предпочтительно 1,50 - 2,10.

В частности, этап синтеза может представлять собой этап синтеза Фишера-Тропша (Ф-Т) для конверсии указанного потока синтез-газа, по меньшей мере, в поток углеводородного продукта и поток углеводородсодержащего отходящего газа в виде потока отходящего газа этапа Ф-Т. В этом аспекте, по меньшей мере, часть указанного углеводородсодержащего потока отходящего газа может подаваться на этап (А) получения синтез-газа в качестве указанного третьего сырьевого потока, содержащего углеводороды, или в дополнение к указанному третьему сырьевому потоку, содержащему углеводороды. Это увеличивает общую эффективность использования углерода.

В другом аспекте этап (В) синтеза включает этап синтеза метанола, предназначенный для получения, по меньшей мере, потока метанолового продукта.

Кроме того, соотношение  $H_2:CO_2$  на входе в установку может составлять 1,0 - 9,0, предпочтительно 2,5 - 8,0, более предпочтительно 3,0 - 7,0.

Шестой сырьевой поток водорода может быть объединен с первым потоком синтез-газа по ходу процесса перед этапом синтеза. Это позволяет при необходимости регулировать нужное соотношение  $H_2:CO_2$ .

В одном варианте осуществления установка дополнительно содержит секцию (III) электролиза, выполненную с возможностью конверсии воды или пара, по меньшей мере, в поток водорода и поток кислорода, и, по меньшей мере, часть указанного потока водорода из секции электролиза предназначена для подачи на этап (A) получения синтез-газа в качестве указанного первого сырьевого потока. Кроме того, по меньшей мере, часть потока водорода из секции электролиза может включаться в процесс в качестве шестого сырьевого потока водорода. Вся вода или пар, подаваемые в секцию (III) электролиза, или их часть могут поступать с этапа (A) получения синтез-газа или с этапа (B) синтеза.

Если установка включает секцию (II) риформинга, представляющую собой секцию (IIa) установки автотермического риформинга (АТР), подходящим образом, по меньшей мере, часть потока кислорода из секции электролиза предназначена для подачи на этап (A) получения синтез-газа в качестве указанного пятого сырьевого потока, содержащего кислород.

Секция (III) электролиза также может предусматривать возможность превращения исходного потока  $CO_2$  в поток, содержащий  $CO$  и  $CO_2$ , при этом, по меньшей мере, часть указанного потока, содержащего  $CO$  и  $CO_2$  из секции (III) электролиза предназначена для подачи на этап (A) получения синтез-газа в виде, по меньшей мере, части указанного второго сырьевого потока, содержащего диоксид углерода.

Секция электролиза также может быть расположена по ходу процесса перед э-ОКВД для конверсии сырьевого потока  $CO_2$  и подаваемой воды или пара в часть или весь указанный комбинированный сырьевой поток, содержащий водород и диоксид углерода. Иными словами, отдельная секция электролиза преобразует сырьевой поток  $CO_2$  вместе с подаваемой водой/паром в комбинированный сырьевой поток.

В одном из вариантов осуществления изобретения установка для получения синтез-газа дополнительно включает блок очистки газа и/или блок предварительного риформинга перед секцией риформинга. Блок очистки газа представляет собой, например, блок десульфуризации, такой как блок гидродесульфуризации. Данная ситуация также может иметь место, если углеводородное сырье поступает в секцию э-ОКВД.

В предварительном риформере в качестве начального этапа процесса, который, как правило, осуществляют после этапа обессеривания, углеводородный газ вместе с паром и, возможно, также с водородом и/или другими компонентами, такими как диоксид углерода, будет подвергаться предварительному риформингу в соответствии с реакцией (iv) в температурном диапазоне приблизительно 350 - 550°C для конверсии высших углеводородов. Это устраняет риск образования углерода из высших углеводородов на катализаторе на последующих этапах процесса. При необходимости, с газом, выходящим с этапа предварительного риформинга, также может смешиваться диоксид углерода или другие компоненты с образованием исходного газа.

#### Этап восстановления компонентов (С)

Состав синтез-газа с этапа получения синтез-газа в установке можно регулировать различными способами. Например, установка может дополнительно содержать секцию удаления диоксида углерода, расположенную между указанным этапом (А) получения синтез-газа и указанным этапом (В) синтеза, и выполненную с возможностью удаления, по меньшей мере, части диоксида углерода из потока синтез-газа. В этом случае, по меньшей мере, часть диоксида углерода, удаленного из потока синтез-газа в указанной секции удаления диоксида углерода, может подвергаться сжатию и подаваться в качестве части указанного второго сырьевого потока (2) на этап (А) получения синтез-газа. Блоки удаления диоксида углерода могут представлять собой, помимо прочего, блоки аминовой очистки или мембранные блоки. Такая схема также повышает эффективность.

Кроме того, в другом варианте осуществления установка может содержать секцию удаления водорода, расположенную между указанным этапом (А) получения синтез-газа и указанным этапом (В) синтеза, предназначенную для удаления, по меньшей мере, части водорода из потока синтез-газа. В этом случае,

по меньшей мере, часть водорода, удаленного из потока синтез-газа в указанной секции удаления водорода, может подвергаться сжатию и подаваться в качестве части указанного первого сырьевого потока (1) на этап (А) получения синтез-газа. Блоки удаления водорода могут представлять собой, помимо прочего, блоки адсорбции при переменном давлении (БАПД) или мембранные блоки.

Кроме того, настоящим изобретением предоставляется способ получения потока продукта, такого как поток углеводородов.

Данный способ включает следующие этапы:

- предоставление установки (X) согласно определению в настоящем документе;
- подачу, по меньшей мере, части первого сырьевого потока, содержащего водород в секцию (I) э-ОКВД; и подачу, по меньшей мере, части второго сырьевого потока, содержащего диоксид углерода, в секцию (I) э-ОКВД;
- или подачу комбинированного сырьевого потока, содержащего водород и диоксид углерода, в секцию е-(I) э-ОКВД;
- при необходимости, подачу, по меньшей мере, части третьего сырьевого потока, содержащего углеводороды, на этап (А) получения синтез-газа;
- при необходимости, подачу, по меньшей мере, части четвертого сырьевого потока, содержащего пар, на этап (А) получения синтез-газа;
- конверсию, по меньшей мере, части указанного первого сырьевого потока и, по меньшей мере, части указанного второго сырьевого потока или, по меньшей мере, части указанного комбинированного сырьевого потока в первый поток синтез-газа в указанной секции (I) э-ОКВД;
- подачу указанного первого потока синтез-газа на этап (В) синтеза;
- конверсию указанного потока синтез-газа, по меньшей мере, в поток продукта и, при необходимости, по меньшей мере, в поток углеводородсодержащего отходящего газа на указанном этапе (В) синтеза.



Если этап (А) получения синтез-газа включает секцию (II) риформинга, расположенную параллельно секции (I) э-ОКВД, способ соответственно включает следующие дополнительные этапы

- подачу третьего сырьевого потока, содержащего углеводороды и четвертого сырьевого потока, содержащего пар, в указанную секцию (II) риформинга и конверсию, по меньшей мере, части указанного третьего сырьевого потока во второй поток синтез-газа в указанной секции (II) риформинга, и
- объединение указанного второго потока синтез-газа с указанным первым потоком синтез-газа для получения объединенного потока синтез-газа и
- подачу указанного объединенного потока синтез-газа на этап (В) синтеза.

В одном предпочтительном аспекте способа, по меньшей мере, часть углеводородсодержащего потока подают в секцию (II) риформинга в качестве указанного третьего сырьевого потока, содержащего углеводороды, или в дополнение к указанному сырьевому потоку, содержащему углеводороды.

В еще одном аспекте способа этап (В) синтеза представляет собой этап синтеза Фишера-Тропша (Ф-Т), предназначенный для конверсии указанного потока синтез-газа, по меньшей мере, в поток углеводородного продукта и поток углеводородсодержащего отходящего газа в виде потока остаточного газа процесса синтеза Ф-Т.

В одном варианте осуществления способа за секцией э-ОКВД следует секция (II) риформинга, которая подходящим образом включает установку автотермического риформинга (АТР).

Другие аспекты и преимущества способа и его вариантов осуществления соответствуют преимуществам установки и ее вариантов осуществления и, следовательно, не нуждаются в более подробном описании в настоящем документе.

*Частные варианты осуществления изобретения*

На Фигуре 1 показана первая схема установки согласно изобретению. Установка X включает этап (А) получения синтез-газа, а сам этап (А) получения синтез-газа включает секцию (I) обратной конверсии водяного газа с электрическим обогревом (э-ОКВД). Установка также включает этап (В) синтеза. На Фигуре 1 предусмотрены следующие сырьевые потоки:

- первый сырьевой поток (1), содержащий водород, который подают в секцию (I) э-ОКВД;

- второй сырьевой поток (2), содержащий диоксид углерода, который подают в секцию (I) э-ОКВД.

Первый сырьевой поток (1), содержащий водород и второй сырьевой поток (2), содержащий диоксид углерода, подают в секцию (I) э-ОКВД, которая преобразует их в первый поток (20) синтез-газа и подает указанный первый поток (20) синтез-газа на этап (В) синтеза. Первый поток (20) синтез-газа На Фигуре 1 подают на этап (В) синтеза, где его конвертируют, по меньшей мере, в поток (500) продукта.

На Фигуре 1а показан вариант схемы с Фигуры 1 с рециркуляцией углеводородсодержащих потоков (3а и 3б) с этапа (В) синтеза на этап (А) получения синтез-газа. Поток 3а может быть представлен остаточным газом, а 3б сжиженным нефтяным газом/бензино-лигроиновой фракцией. По желанию можно взять углеводородсодержащий поток (3) из границ установки. Также На Фигуре 1а, по меньшей мере, часть третьего сырьевого потока (3), содержащего углеводороды, подают на этап (А) получения синтез-газа, в частности, в секцию (I) э-ОКВД.

На Фигуре 2 показана другая компоновка изобретения, в которой этап (А) получения синтез-газа включает секцию (II) риформинга, расположенную параллельно указанной секции (I) э-ОКВД. Эта схема включает используемый при необходимости третий сырьевой поток (3), содержащий углеводороды, который подают в указанную секцию (II) риформинга. Потоки (3а, 3б) рециркулируемых углеводородов и четвертый сырьевой поток (4), содержащий водяной пар, также подают в секцию (II) риформинга, выполненную с возможностью конверсии сырья во второй поток (40) синтез-газа. Первый поток (20) синтез-газа из секции (I) э-ОКВД объединяют со вторым потоком (40) синтез-газа из секции (II) риформинга

для получения объединенного потока (100) синтез-газа, и указанный объединенный поток (100) синтез-газа предназначен для подачи на этап (В) синтеза. В компоновке, показанной На Фигуре 2, часть второго сырьевого потока (2), содержащего диоксид углерода, при необходимости, может подаваться в секцию (II) риформинга.

На Фигуре 2а показан вариант компоновки с Фигуры 2, в котором секция (II) риформинга представляет собой секцию (IIа) автотермического риформинга. В этом варианте пятый сырьевой поток (5), содержащий кислород, подают в секцию (IIа) установки автотермического риформинга (АТР).

На Фигуре 2b показан вариант компоновки с Фигуры 2, в котором секция (II) риформинга представляет собой секцию (IIб) парового риформинга метана. В этом варианте требуется пятый сырьевой поток (кислород).

На Фигуре 2с показан вариант компоновки с Фигуры 2, в котором секция (II) риформинга представляет собой секцию (IIс) парового риформинга метана с электрическим обогревом.

На Фигуре 3 показан вариант Фигуры 2с, который включает секцию (III) электролиза. В секции (III) электролиза воду или пар (300) преобразуют в поток водорода и поток (11) кислорода. Поток водорода из секции электролиза подают на этап (А) получения синтез-газа в качестве указанного первого сырьевого потока (1).

На Фигуре 4 показана компоновка изобретения, включая этап извлечения компонентов С, расположенный между этапом (А) получения синтез-газа и этапом (В) синтеза. Извлеченный компонент рециркулируют (150) на этап (А) получения синтез-газа. Этап (С) извлечения компонентов может дополнительно включать секцию компрессора (На Фигуре не показана), в которой поток извлекаемых компонентов компримируется перед рециркуляцией.

Список ссылок на Фигурах:

- А этап получения синтез-газа
- В этап синтеза
- С этап извлечения компонентов
- (I) секция э-ОКВД
- (II) секция риформинга

- (Па) секция автотермического риформинга
- (Пб) секция парового риформинга метана
- (Пс) секция парового риформинга метана с электрическим обогревом
- (П) секция электролиза
- 1 первый сырьевой поток (содержащий водород), который подают на этап получения синтез-газа
- 2 второй сырьевой поток (двуокись углерода), который подают на этап получения синтез-газа
- 3 третий сырьевой поток, содержащий углеводороды, который подают извне установки
- 3а первый поток рециркуляции углеводородов с этапа А на этап В
- 3б второй поток рециркуляции углеводородов с этапа А на этап В
- 4 четвертый сырьевой поток, содержащий пар
- 5 пятый сырьевой поток, содержащий кислород
- 6 шестой сырьевой поток, содержащий водород
- 11 кислород из секции (П) электролиза
- 20 первый поток синтез-газа
- 40 второй поток синтез-газа
- 100 комбинированный поток синтез-газа, который подают на этап В
- 150 рециркулируемый газ с этапа извлечения компонентов
- 200 синтез-газ с этапа извлечения компонентов
- 300 вода или пар, подаваемые в секцию (П) электролиза
- 500 продукт, полученный на этапе синтеза

#### ПРИМЕРЫ

В этом разделе приведены количественные данные о преимуществах нового процесса использования сырья, богатого  $\text{CO}_2$ , и приведено сравнение с обычной установкой, в которой осуществляется использование углеводородного сырья.

В примере С1 показаны ключевые технологические параметры обычного этапа (А) получения синтез-газа, на котором, в основном, происходит поглощение углеводородного сырья. На этом этапе получения синтез-газа, включающем секцию (I) установки автотермического риформинга (АТР), получение синтез-газа производят для этапа (В) синтеза с целью получения жидкого топлива с использованием процесса синтеза Фишера-Тропша (Ф-Т). В этом Примере

эффективность использования  $\text{CO}_2$  на обычном этапе получения синтез-газа была максимально увеличена без ущерба для целостности оборудования. Тем не менее, становится менее эффективным использование внутренней рециркуляции углеводородного потока с этапа (В) синтеза.

В Примерах С2-С4 в качестве сырьевых потоков в основном использовали поток (1) с высоким содержанием  $\text{H}_2$  и поток (2) с высоким содержанием  $\text{CO}_2$ . Компоновка на этапе (А) получения синтез-газа основана на секции (I) э-ОКВД, которую используют параллельно с секцией (IIc) э-ПРМ. Использование внешнего третьего сырьевого потока (3), содержащего углеводороды, постепенно сокращается, чтобы подчеркнуть гибкость этой схемы. Рециркулируемый внутри границ установки поток углеводородов поступает с этапа (В) синтеза, на котором производят жидкое топливо на основе синтеза Фишера-Тропша.

Таблица 1

Параметры	Единица	Прим. 1	Прим. 2	Прим. 3	Прим. 4
Содержание $\text{H}_2$ в первом сырьевом потоке (1)	моль%	99.0	99.0	99.0	99.0
Содержание $\text{CO}_2$ во втором сырьевом потоке (2)	моль%	99.9	99.9	99.9	99.9
Отношение первого сырьевого потока (1) ко второму сырьевому потоку (2)	-	2.97	3.17	2.97	2.77
Отношение третьего сырьевого потока (3) ко второму сырьевому потоку (2)	-	1.34	0.64	0.13	0.00
Отношение четвертого сырьевого потока (4) к первому сырьевому потоку (1)	-	0.31	0.64	0.28	0.15
Отношение пятого сырьевого потока (5) к первому сырьевому потоку (1)	-	0.38	-	-	-
Отношение $\text{H}_2$ к $\text{CO}$ в конечном синтез-газе (100)	-	2.08	2.74	2.30	2.02

Температура на входе в секцию риформинга	°С	650	387	510	583
Температура на входе в секцию риформинга	°С	1025	1100	1100	1100
Температура на входе в секцию э-ОКВД	°С	-	250	250	250
Температура на входе в секцию э-ОКВД	°С	-	1100	1100	1100
Отношение СО в конечном синтез-газе (100) к общему количеству С во всех сырьевых потоках (внешних и внутренних)	%	74.5	81.5	80.8	80.7
Относительное количество выбросов CO <sub>2</sub> на этапе (А) получения синтез-газа на 1000 нм <sup>3</sup> (Н <sub>2</sub> +СО) продукта	%	100	0	0	0

В Таблице 1 приведена оценка относительных выбросов CO<sub>2</sub> по сравнению с выбросами CO<sub>2</sub> в варианте С1, которые взяты за основу. Как видно из Примеров С2-С4, горения углеводородов не происходит, в результате чего не происходит и выбросов CO<sub>2</sub> на этапе (А) получения синтез-газа. Предполагается наличие устойчивого источника электроэнергии для секций э-ОКВД и э-ПРМ, что обеспечивает отсутствие выбросов CO<sub>2</sub> из этих секций.

Примеры также демонстрируют, что схема является достаточно гибкой для производства синтез-газа с различными отношениями Н<sub>2</sub>/СО, подходящими для использования на последующем этапе (В) синтеза.

## Формула изобретения

1. Установка (X), причем указанная установка включает:
  - a. этап (A) получения синтез-газа, при этом указанный этап получения синтез-газа содержит секцию (I) обратной конверсии водяного газа с электрическим обогревом (э-ОКВД), и;
  - b. этап (B) синтеза;

причем указанная установка включает:

- первый сырьевой поток (1), содержащий водород, который подают в секцию (I) э-ОКВД; и второй сырьевой поток (2), содержащий диоксид углерода, который подают в секцию (I) э-ОКВД; или
- комбинированный сырьевой поток (8), содержащий водород и диоксид углерода, который подают в секцию (I) э-ОКВД;

причем указанная секция (I) э-ОКВД выполнена с возможностью конверсии, по меньшей мере, части указанного первого сырьевого потока (1) и, по меньшей мере, части указанного второго сырьевого потока (2) – или, по меньшей мере, части указанного комбинированного сырьевого потока (8) – в первый поток (20) синтез-газа и подачи потока синтез-газа на этап (B) синтеза, и

причем указанная секция э-ОКВД содержит структурированный катализатор, содержащий макроскопическую структуру электропроводящего материала, способного катализировать как обратную реакцию конверсии водяного газа, так и реакцию метанизации.

2. Установка по п. 1, **отличающаяся тем**, что указанная установка (X) дополнительно включает третий сырьевой поток (3), содержащий углеводороды, который подают на этап (A) получения синтез-газа.

3. Установка по п. 2, **отличающаяся тем**, что указанный третий сырьевой поток (3), содержащий углеводороды, предназначен для подачи в секцию (I) э-ОКВД.

4. Установка по любому из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем**, что указанный этап (А) получения синтез-газа включает секцию (II) риформинга, расположенную параллельно указанной секции (I) э-ОКВД; причем указанная установка включает третий сырьевой поток (3), содержащий углеводороды, который подают в указанную секцию (II) риформинга, и причем указанная секция (II) риформинга выполнена с возможностью конверсии, по меньшей мере, части указанного третьего сырьевого потока (3) во второй поток (40) синтез-газа, а первый поток (20) синтез-газа из секции (I) э-ОКВД предназначен для объединения с указанным вторым потоком (40) синтез-газа из секции (II) риформинга для получения объединенного потока (100) синтез-газа, и указанный объединенный поток (100) синтез-газа предназначен для подачи на этап (В) синтеза.

5. Установка по любому из пп. 1 - 3, **отличающаяся тем**, что указанный этап (А) получения синтез-газа включает секцию (II) риформинга, расположенную по ходу процесса после указанной секции (I) э-ОКВД; причем указанная установка включает третий сырьевой поток (3), содержащий углеводороды, который подают в указанную секцию (II) риформинга, и причем указанная секция (II) риформинга выполнена с возможностью получения первого потока (20) синтез-газа из секции (I) э-ОКВД и предоставления второго потока (40) синтез-газа, и причем указанный второй поток (40) синтез-газа предназначен для подачи на этап (В) синтеза.

6. Установка по любому из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем**, что содержание метана в потоке синтез-газа, который подают на стадию (В) синтеза, составляет менее 5%, например, менее 3% или даже менее 2%.

7. Установка по любому из пп. 2 - 6, **отличающаяся тем**, что отношение количества молей углерода в третьем сырьевом потоке (3), содержащем углеводороды, когда он поступает извне установки, к количеству молей углерода в  $\text{CO}_2$  во втором сырьевом потоке (2) составляет менее 0,3, предпочтительно менее 0,25, более предпочтительно менее 0,20 или даже менее 0,10.

8. Установка по любому из пп. 4 - 7, **отличающаяся тем**, что секция (II) риформинга выбрана из группы, состоящей из секции (IIa) установки автотермического риформинга (АТР), секции (IIb) парового риформинга метана (ПРМ) и секции (IIc) парового риформинга метана с электрическим обогревом (э-ПРМ).



9. Установка по п. 8, **отличающаяся тем**, что секция (II) риформинга представляет собой секцию (IIa) установки автотермического риформинга (АТР), и причем установка (X) дополнительно включает четвертый сырьевой поток (4), содержащий пар, и, при необходимости, пятый сырьевой поток, содержащий кислород, который подают в секцию (IIa) установки автотермического риформинга (АТР).

10. Установка по любому из пп. 4 - 8, **отличающаяся тем**, что секция риформинга представляет собой секцию (IIc) парового риформинга метана с электрическим обогревом (э-ПРМ), и причем установка (X) не включает сырьевой поток, содержащий кислород, который подают в секцию (IIc) парового риформинга метана с электрическим обогревом (э-ПРМ).

11. Установка по любому из пп. 4 - 10, **отличающаяся тем**, что, по меньшей мере, часть второго сырьевого потока (2), содержащего диоксид углерода, подают в секцию (II) риформинга.

12. Установка по любому из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем**, что рабочая температура секции (I) э-ОКВД составляет  $900^{\circ}\text{C}$  или выше, предпочтительно  $1000^{\circ}\text{C}$  или выше, еще более предпочтительно  $1100^{\circ}\text{C}$  или выше.

13. Установка по любому из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем**, что отношение водорода/монооксида углерода в потоке синтез-газа на подаче на указанный этап (B) синтеза находится в диапазоне 1,00 - 4,00, предпочтительно 1,50 - 3,00, более предпочтительно 1,50 - 2,10.

14. Установка по любому из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем**, что отношение  $\text{H}_2:\text{CO}_2$  на подаче в установку составляет 1,0 - 9,0, предпочтительно 2,5 - 8,0, более предпочтительно 3,0 - 7,0, еще более предпочтительно 2,8 - 4,5.

15. Установка по п. 14, **отличающаяся тем**, что этап (B) синтеза представляет собой этап синтеза Ф-Т, а отношение  $\text{H}_2:\text{CO}_2$  на подаче в установку предпочтительно находится в диапазоне 3,0 - 7,0 или более предпочтительно 3,0 - 6,0, и наиболее предпочтительно 2,8 - 4,5.

16. Установка по любому из пп. 2 - 15, **отличающаяся тем**, что указанный третий сырьевой поток (3), содержащий углеводороды представляет собой сырьевой поток природного газа.

17. Установка по любому из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем**, что этап (В) синтеза предназначен для конверсии указанного первого потока (20) синтез-газа и, при необходимости, указанного второго потока (40) синтез-газа, по меньшей мере, в поток (500) продукта и, при необходимости, во внутренние углеводородсодержащие потоки (3а, 3б).

18. Установка по п. 17, **отличающаяся тем**, что, по меньшей мере, часть указанных внутренних углеводородсодержащих потоков (3а, 3б) подают на этап (А) получения синтез-газа в качестве указанного третьего сырьевого потока (3), содержащего углеводороды, или в дополнение к указанному третьему сырьевому потоку (3), содержащему поступающие извне углеводороды.

19. Установка по любому из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем**, что этап (В) синтеза представляет собой этап синтеза Фишера-Тропша (Ф-Т), предназначенный для конверсии указанного потока синтез-газа, по меньшей мере, в поток углеводородного продукта и поток углеводородсодержащего отходящего газа в виде потока остаточного газа процесса синтеза Ф-Т.

20. Установка по любому из пп. 1 - 14, **отличающаяся тем**, что этап (В) синтеза представляет собой этап синтеза метанола, предназначенный для конверсии указанного потока синтез-газа, по меньшей мере, в поток углеводородного продукта и поток углеводородсодержащего отходящего газа в виде потока метанолового продукта.

21. Установка по любому из предшествующих пунктов, дополнительно содержащая секцию (III) электролиза, выполненную с возможностью конверсии воды или пара, по меньшей мере, в поток водорода и поток (11) кислорода, и причем, по меньшей мере, часть указанного потока водорода из секции электролиза предназначена для подачи на этап (А) получения синтез-газа в качестве, по меньшей мере, части указанного первого сырьевого потока (1).

22. Установка по любому из предшествующих пунктов, содержащая шестой сырьевой поток (6) водорода, предназначенный для объединения с первым потоком синтез-газа по ходу процесса перед этапом синтеза.

23. Установка по любому из пп. 21 - 22, **отличающаяся тем**, что, по меньшей мере, часть указанного потока водорода из секции электролиза содержится в качестве указанного шестого сырьевого потока (6) водорода.

24. Установка по любому из пп. 21 - 23, **отличающаяся тем**, что установка включает секцию (II) риформинга, представляющую собой секцию (IIa) установки автотермического риформинга (АТР), и, по меньшей мере, часть потока (11) кислорода из секции электролиза предназначена для подачи на этап (А) получения синтез-газа в качестве указанного пятого сырьевого потока (5), содержащего кислород.

25. Установка по любому из пп. 21 - 24, **отличающаяся тем**, что секция (III) электролиза также выполнена с возможностью конверсии исходного потока  $\text{CO}_2$  в поток, содержащий  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , и причем, по меньшей мере, часть указанного потока, содержащего  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , из секции (III) электролиза предназначена для подачи на этап (А) получения синтез-газа в виде, по меньшей мере, части указанного второго сырьевого потока (2), содержащего диоксид углерода.

26. Установка по любому из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем**, что первый сырьевой поток (1), содержащий водород, и второй сырьевой поток (2), содержащий диоксид углерода, предназначены для смешивания с получением комбинированного сырьевого потока, который подают в секцию Э-ОКВД.

27. Установка по любому из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем**, что секция электролиза выполнена с возможностью конверсии сырьевого потока  $\text{CO}_2$  и подаваемой воды или пара в указанный комбинированный сырьевой поток (8), содержащий водород и диоксид углерода.

28. Способ получения потока продукта, такого как поток углеводородов, при этом указанный способ включает следующие этапы:

- предоставление установки (X) согласно любому из предшествующих пунктов;
- подачу, по меньшей мере, части первого сырьевого потока (1), содержащего водород, в секцию (I) э-ОКВД; и подачу, по меньшей мере, части второго сырьевого потока (2), содержащего диоксид углерода, в секцию (I) э-ОКВД;
- или подачу комбинированного сырьевого потока (8), содержащего водород и диоксид углерода, в секцию (I) э-ОКВД;
- при необходимости, подачу, по меньшей мере, части третьего сырьевого потока (3), содержащего углеводороды, в секцию (I) э-ОКВД;
- конверсию, по меньшей мере, части указанного первого сырьевого потока (1) и, по меньшей мере, части указанного второго сырьевого потока (2) - или, по меньшей мере, части указанного комбинированного сырьевого потока (8) – в первый поток (20) синтез-газа в указанной секции (I) э-ОКВД;
- подачу указанного первого потока (20) синтез-газа на этап (B) синтеза;
- конверсию указанного потока (20) синтез-газа, по меньшей мере, в поток (500) продукта и, при необходимости, по меньшей мере, в поток (3а) углеводородсодержащего отходящего газа на указанном этапе (B) синтеза.

29. Способ по п. 28, **отличающийся тем**, что указанный этап (A) получения синтез-газа включает секцию (II) риформинга, расположенную параллельно секции (I) э-ОКВД, при этом указанный способ включает следующие дополнительные этапы

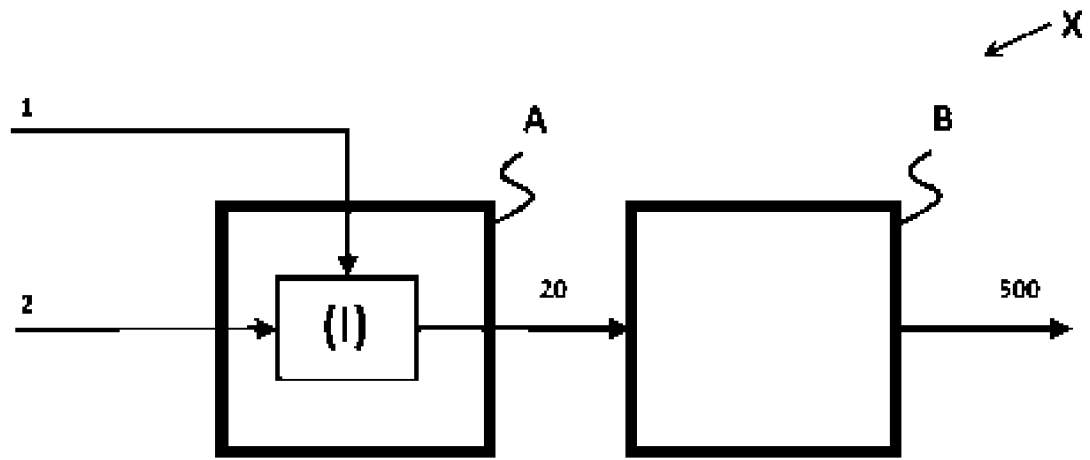
- подачу третьего сырьевого потока (3), содержащего углеводороды, в указанную секцию (II) риформинга и конверсию, по меньшей мере, части указанного третьего сырьевого потока (3) во второй поток (40) синтез-газа в указанной секции (II) риформинга, и
- объединение указанного второго потока (40) синтез-газа с указанным первым потоком (20) синтез-газа для получения объединенного потока (100) синтез-газа и

- подачу указанного объединенного потока (100) синтез-газа на этап (В) синтеза.

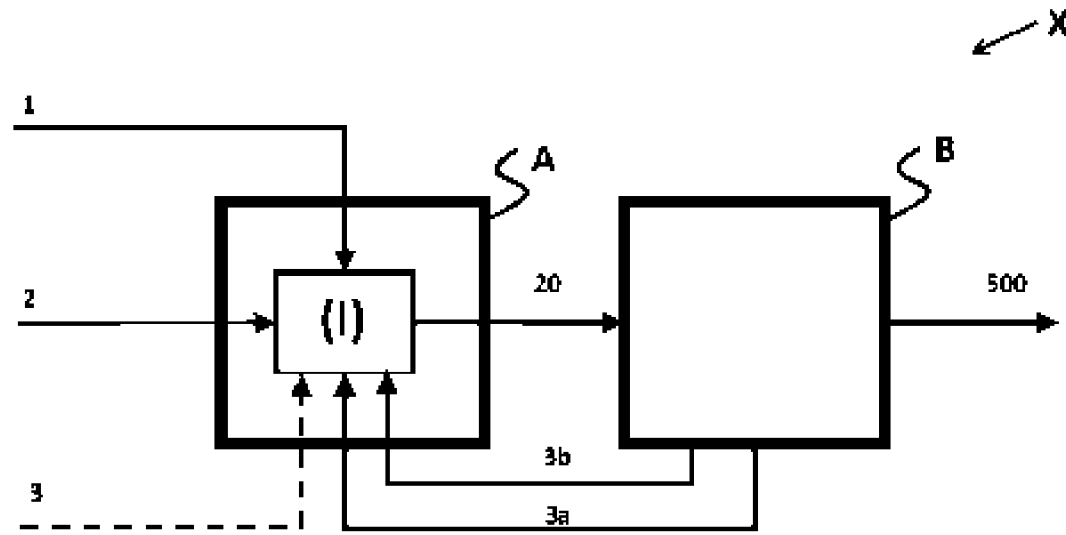
30. Способ по п. 29, **отличающийся тем**, что, по меньшей мере, часть указанного углеводородсодержащего потока (3а) отходящего газа подают в секцию (II) риформинга в качестве указанного третьего сырьевого потока (3), содержащего углеводороды, или в дополнение к указанному третьему сырьевому потоку (3), содержащему углеводороды.

31. Способ по любому из пп. 28 - 30, **отличающийся тем**, что, по меньшей мере, часть указанного третьего сырьевого потока (3), содержащего углеводороды, поступает извне указанной установки (X).

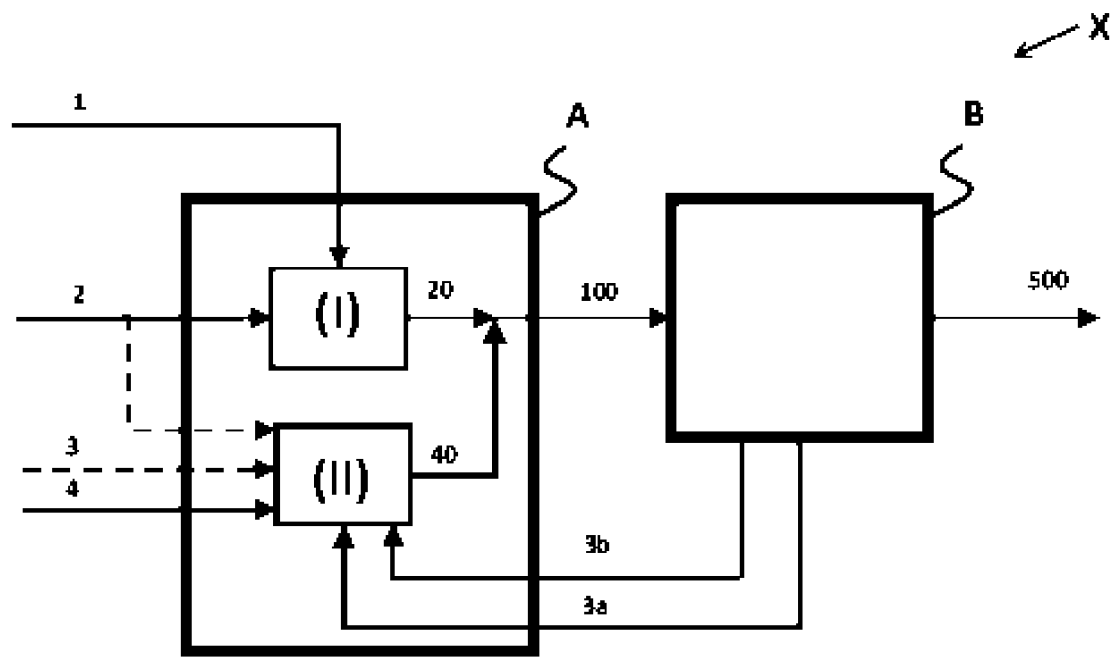
32. Способ по любому из пп. 28 - 31, при котором этап (В) синтеза представляет собой этап синтеза Фишера-Тропша (Ф-Т), предназначенный для конверсии указанного потока синтез-газа, по меньшей мере, в поток (500) углеводородного продукта и поток (3а) углеводородсодержащего отходящего газа в виде потока остаточного газа процесса синтеза Ф-Т.



Фиг. 1

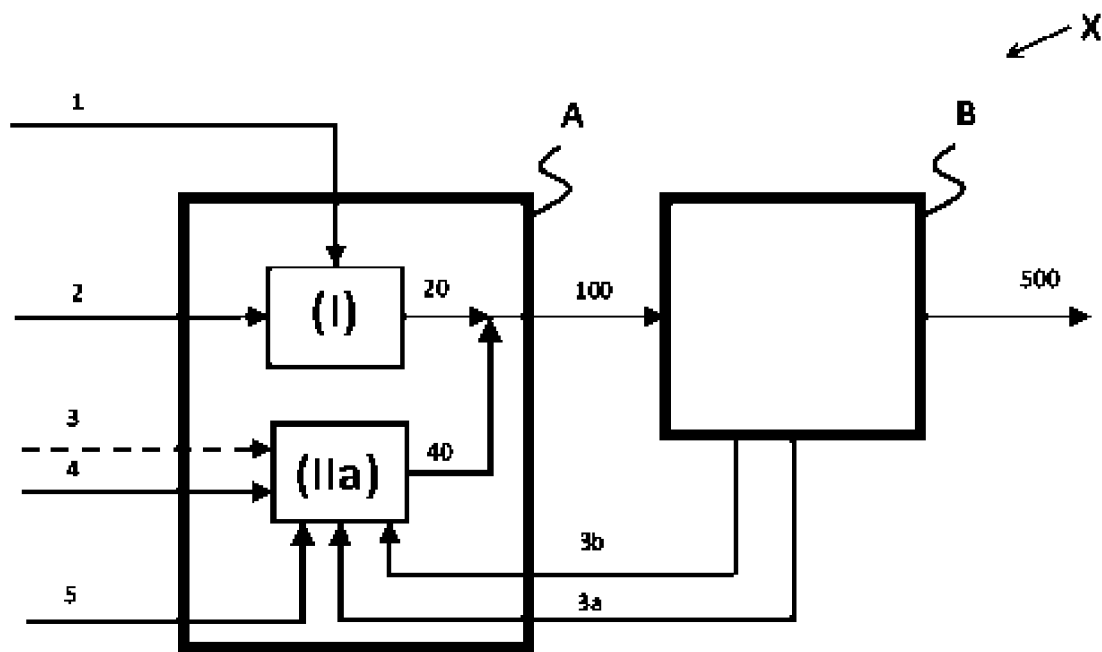


Фиг. 1а

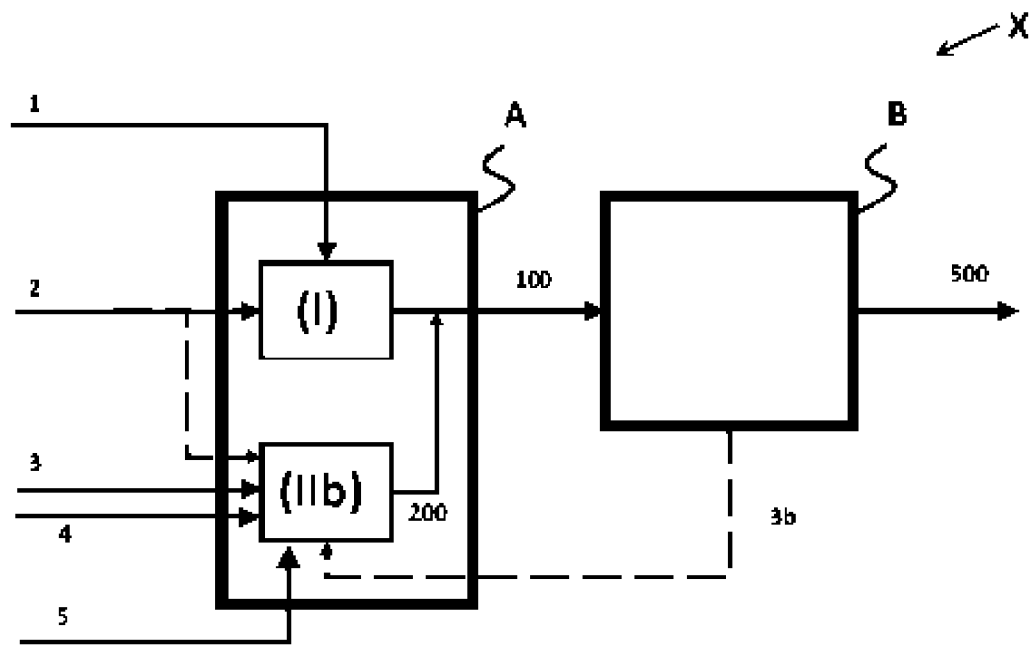


Фиг. 2

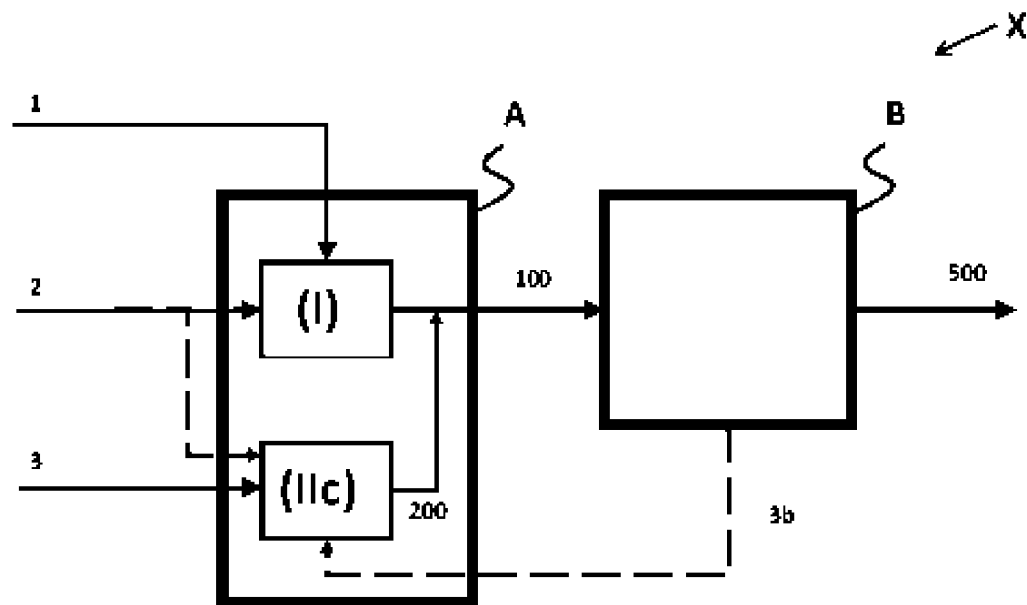




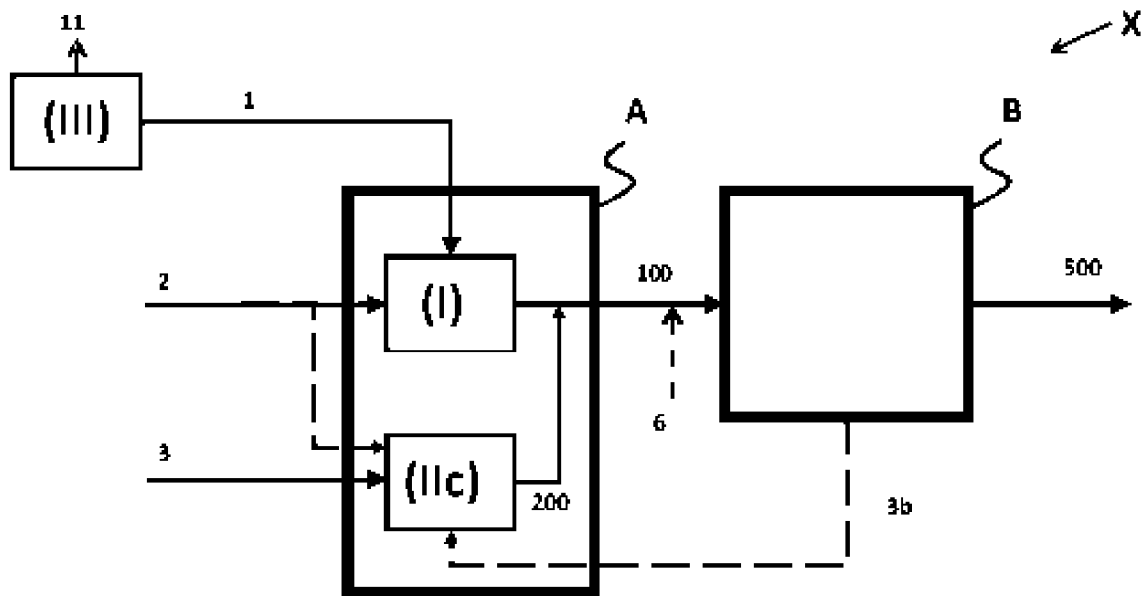
Фиг. 2а



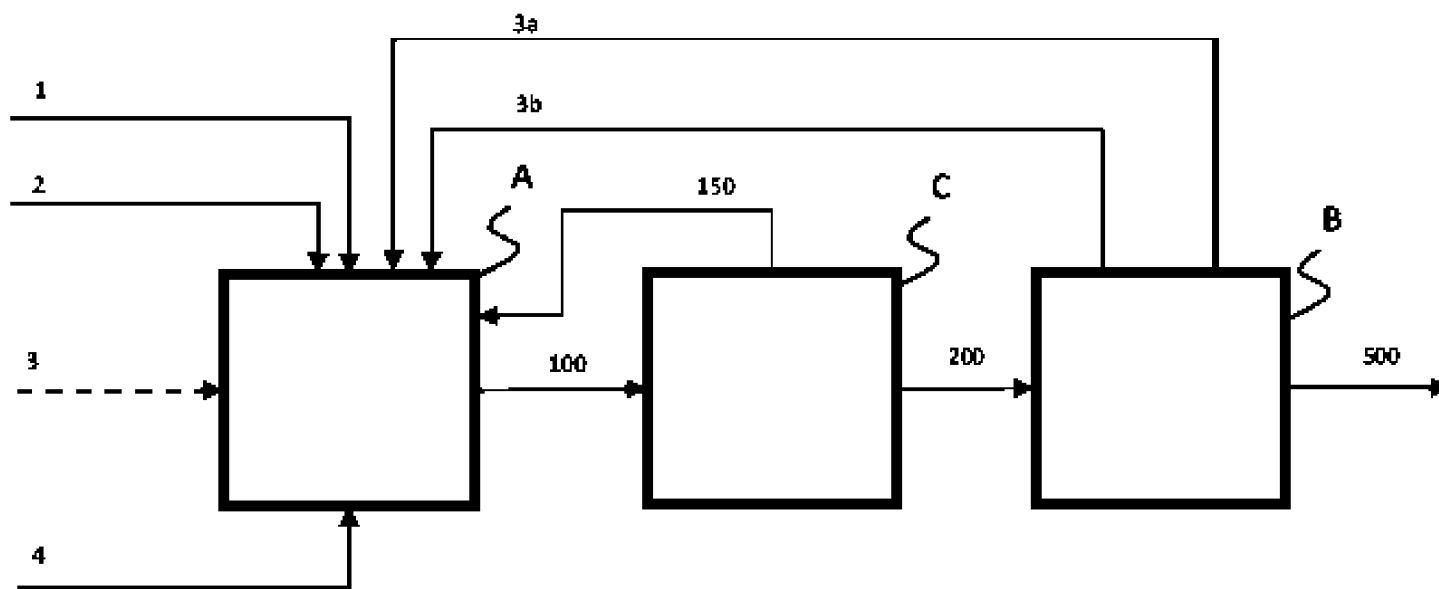
Фиг. 2b



Фиг. 2с



Фиг. 3



Фиг. 4