

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **033831**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2019.11.29**

(51) Int. Cl. **C01B 3/38 (2006.01)**

(21) Номер заявки  
**201691045**

(22) Дата подачи заявки  
**2014.11.19**

---

(54) **СПОСОБ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА В УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ПРОДУКТЫ И  
УСТАНОВКА ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ СПОСОБА**

---

(31) **РА 2013 70736**

(56) **US-A1-2013065974**

(32) **2013.12.02**

**EP-A1-0516441**

(33) **DK**

**WO-A1-2004041716**

(43) **2016.11.30**

**US-A-5621155**

(86) **PCT/EP2014/074981**

(87) **WO 2015/082216 2015.06.11**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ХАЛЬДОР ТОПСЁЭ А/С (DK)**

(72) Изобретатель:  
**Линдель Кристиан (SE), Кристенсен  
Томас Сандаль, Хультквист Михаель,  
Аасберг-Петерсен Ким (DK)**

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

---

(57) Предложен способ конверсии природного газа в углеводородные продукты, включающий следующие этапы: (a) смешивание природного газа с небольшим количеством водорода, (b) очистку смеси, полученной на этапе (a), в секции очистки сырья с получением очищенного природного газа, (c) смешивание очищенного природного газа, полученного на этапе (b), с паром с получением необходимого отношения пар/углерод (П/У), (d) смешивание смеси природный газ/пар, полученной на этапе (c), с остаточным газом синтеза Фишера-Тропша, который происходит далее по ходу процесса, или с частью остаточного газа синтеза Фишера-Тропша в секции получения синтетического газа и конверсию указанной смеси с получением синтез-газа, (e) охлаждение синтез-газа, полученного на этапе (d), и конденсацию технологической воды с ее отделением от газа, (f) подачу сухого синтез-газа с этапа (e) в секцию удаления диоксида углерода, где из синтез-газа удаляют CO<sub>2</sub>, и (g) подачу синтез-газа, обедненного CO<sub>2</sub>, в блок синтеза Фишера-Тропша, расположенный далее по ходу процесса, в качестве подпиточного газа. Диоксид углерода, который удаляют из синтетического газа на этапе (f), либо выпускают, либо используют иным образом, при этом ни одну его часть не подают обратно на предыдущие этапы способа.

---

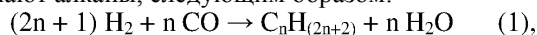
**033831 B1**

**033831 B1**

Настоящее изобретение относится к способу конверсии природного газа в углеводородные продукты. Более конкретно, настоящее изобретение относится к процессу синтеза Фишера-Тропша, характеризующемуся тем, что он включает рециркуляцию остаточного газа синтеза Фишера-Тропша и удаление диоксида углерода, однако не включает рециркуляцию диоксида углерода. Настоящее изобретение также относится к установке для осуществления этого способа.

При процессах парового риформинга получают синтез-газ (синтетический газ) с отношением  $H_2/CO$  в диапазоне 2-5. Отношение  $H_2/CO$  можно снизить путем уменьшения отношения пар/углерод (отношение П/У). Также для уменьшения отношения П/У при производстве синтетического газа может использоваться добавление диоксида углерода ( $CO_2$ ) или рециркуляция  $CO_2$ .

Процесс Фишера-Тропша (ФТ) включает целый ряд химических реакций, в результате которых получают различные углеводороды, предпочтительно с формулой  $C_nH_{(2n+2)}$ . В результате наиболее предпочтительных реакций получают алканы, следующим образом:



где n составляет, как правило, 10-20. Образование метана (n=1) является нежелательным. Большая часть полученных алканов, как правило, представляет собой неразветвленные алканы, которые пригодны для использования в качестве дизельного топлива. Помимо образования алканов в результате параллельных реакций получают небольшие количества алкенов, а также спиртов и других кислородсодержащих углеводородов.

Процесс ФТ является ключевым компонентом технологии "газ-в-жидкость" (gas-to-liquids, GTL), с его помощью можно получать синтетические смазочные масла и синтетические виды топлива, как правило, из природного газа, угля или биомассы.

Для установок GTL на основе синтеза ФТ необходимое отношение  $H_2/CO$ , как правило, составляет приблизительно 2,0. Обычно такого отношения достигают путем осуществления процесса при низких отношениях П/У, а также путем рециркуляции небольшой части избыточного остаточного газа синтеза ФТ. В случае если производится рециркуляция слишком большого количества остаточного газа синтеза ФТ, то отношение  $H_2/CO$  становится слишком низким. Для синтеза ФТ на основе систем с кобальтовым катализатором реагирующими компонентами являются  $H_2$  и  $CO$ , в то время как  $N_2$ ,  $CO_2$  и  $CH_4$  являются инертными при синтезе. Наличие слишком высоких количеств этих инертных соединений влечет за собой то, что степень конверсии в углеводороды в секции ФТ снижается. Остаточный газ синтеза ФТ содержит инертные компоненты с этапа синтеза ФТ ( $CO_2$  и  $N_2$ ) и непрореагировавшие  $H_2$  и  $CO$  вместе с легкими углеводородами, образовавшимися на этапе синтеза ФТ. Таким образом, при рециркуляции остаточного газа синтеза ФТ происходит регулирование отношения компонентов синтетического газа вследствие присутствия  $CO_2$ , а также происходит рециркуляция непрореагировавших углеводородов.

Настоящее изобретение основано на комбинации удаления  $CO_2$  из полученного синтетического газа и осуществления рециркуляции остаточного газа синтеза ФТ. Как правило, специалисты используют лишь одну из этих техник для получения целевого отношения  $H_2/CO$ . Удаление  $CO_2$  может осуществляться с использованием различных техник, включая системы промывки  $CO_2$  или газопроницаемые мембраны, которые селективно пропускают только  $CO_2$ . Подобные системы используют в установках синтетического газа для получения аммиака или в установках для получения  $CO$  для конечной очистки синтетического газа. Тем не менее, как правило, считается, что для того, чтобы использовать секцию для удаления  $CO_2$ , необходимы дополнительные капиталовложения, и она не используется в установках GTL, где производство основано на синтезе ФТ.

В соответствии с известным уровнем техники в области настоящего изобретения различают (1) рециркуляцию остаточного газа синтеза ФТ без удаления  $CO_2$  и (2) рециркуляцию остаточного газа синтеза ФТ с удалением и рециркуляцией  $CO_2$ . Эти два варианта могут быть описаны следующим образом.

(1) Рециркуляция остаточного газа синтеза ФТ без удаления и рециркуляции  $CO_2$ .

Природный газ смешивают с небольшим количеством водорода, компрессируют (при необходимости) и нагревают до необходимой температуры до подачи в секцию очистки сырья, которая состоит из одного или нескольких каталитических реакторов. В указанной секции происходит удаление примесей из природного газа, таких как сера, хлор и тяжелые металлы (помимо прочего). Затем природный газ смешивают с паром, в результате чего достигается необходимое отношение П/У. Затем смесь природного газа и пара (после предварительного нагревания, если это целесообразно) смешивают с остаточным газом, поступающим от этапа синтеза ФТ, который происходит далее по ходу процесса, так называемым остаточным газом синтеза ФТ. Происходит конверсия этой смеси природного газа, пара и остаточного газа синтеза ФТ с получением синтез-газа, в состав которого входят в основном водород, монооксид углерода, диоксид углерода и небольшое количество остаточного метана, в секции риформинга. Отношение природного газа и остаточного газа синтеза ФТ при смешивании может использоваться для контроля отношения водорода и монооксида углерода в полученном синтез-газе. Секция риформинга может состоять из одного или нескольких каталитических реакторов и/или риформеров, например из адиабатического реактора предварительного риформинга, трубчатого риформера и/или автотермического риформера (АТР), состоящего из горелки для частичного окисления исходного потока с использованием кислорода и адиабатического слоя катализатора. Синтез-газ, покидающий секцию риформинга, охлаждают в

котле-утилизаторе избыточного тепла и в устройствах для предварительного нагревания воды, поступающей в котел, перед дальнейшей обработкой в дополнительных каталитических реакторах при необходимости, например, для конечного регулирования состава газообразного продукта или для удаления примесей. Затем осуществляют дальнейшее охлаждение синтез-газа, и происходит конденсация и удаление избыточной технологической воды. Практически сухой синтез-газ затем подают далее по ходу процесса на этап синтеза Фишера-Тропша в качестве подпиточного газа.

(2) Рециркуляция остаточного газа синтеза ФТ и удаление и рециркуляция  $\text{CO}_2$ .

Природный газ смешивают с небольшим количеством водорода, компрессируют (при необходимости) и нагревают до необходимой температуры до подачи в секцию очистки сырья, которая состоит из одного или нескольких каталитических реакторов. В указанной секции очистки сырья происходит удаление примесей из природного газа, таких как сера, хлор и тяжелые металлы (помимо прочего). Затем очищенный природный газ смешивают с паром, в результате чего достигается необходимое отношение П/У. Затем смесь природного газа и пара (после предварительного нагревания, если это целесообразно) смешивают с остаточным газом, поступающим от этапа синтеза ФТ, который происходит далее по ходу процесса, так называемым остаточным газом синтеза ФТ, и осуществляют рециркуляцию  $\text{CO}_2$  с этапа удаления  $\text{CO}_2$ , который происходит далее по ходу процесса. Происходит конверсия этой смеси природного газа, пара  $\text{CO}_2$  и остаточного газа синтеза ФТ с получением синтез-газа, в состав которого входят в основном водород, монооксид углерода, диоксид углерода и небольшое количество остаточного метана, в секции риформинга. Отношение природного газа,  $\text{CO}_2$  и остаточного газа синтеза ФТ при смешивании может использоваться для контроля отношения водорода и монооксида углерода в полученном синтез-газе. Секция риформинга может состоять из одного или нескольких каталитических реакторов и/или риформеров, например из адиабатического реактора предварительного риформинга, трубчатого риформера и/или автотермического риформера (АТР), состоящего из горелки для частичного окисления исходного потока с использованием кислорода и адиабатического слоя катализатора. Синтез-газ, покидающий секцию риформинга, охлаждают в котле-утилизаторе избыточного тепла и в устройствах для предварительного нагревания воды, поступающей в котел, перед дальнейшей обработкой в дополнительных каталитических реакторах, при необходимости, например, для конечного регулирования состава газообразного продукта или для удаления примесей. Затем осуществляют дальнейшее охлаждение синтез-газа, и происходит конденсация и удаление избыточной технологической воды. Практически сухой синтез-газ затем подают в блок удаления  $\text{CO}_2$ , где из синтез-газа удаляют большую или меньшую часть  $\text{CO}_2$ . Синтез-газ, который содержит уже меньшее количество  $\text{CO}_2$ , подают на этап синтеза ФТ, который происходит далее по ходу процесса, в качестве подпиточного газа, и после компрессирования в компрессоре для потока рециркуляции  $\text{CO}_2$  часть потока или весь поток богатый  $\text{CO}_2$  подают обратно в секцию риформинга. В случае рециркуляции лишь части  $\text{CO}_2$  избыточное количество  $\text{CO}_2$  сохраняется для другого применения, до компрессии или после.

Из US 6375916 B2 известны способы обработки углеводородного сырья, содержащего высшие углеводороды, сначала с помощью предварительного риформинга сырья для удаления или уменьшения содержания высших углеводородов, а затем путем подачи выходящего потока из реактора предварительного риформинга в автотермический риформер. Способ предпочтительно осуществляют при низких отношениях П/У, так как при более низких отношениях П/У капиталовложения в установку АТР снижаются, а также уменьшается энергопотребление при ее функционировании. Тем не менее, в этом патенте ничего не говорится о какой-либо рециркуляции остаточного газа, а также об удалении  $\text{CO}_2$  из синтетического газа, поступающего в автотермический риформер.

В документе EP 0516441 A1 описан способ конверсии природного газа в высшие углеводороды. Природный газ реагирует с паром в риформере с получением первого потока продукта, который содержит  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  и который затем подают в реактор Фишера-Тропша без сепарации  $\text{CO}_2$ , в результате чего получают второй поток продукта, содержащий углеводороды и  $\text{CO}_2$ . Такой второй поток продукта подают в блок выделения продукта, где происходит удаление необходимых углеводородных продуктов, и остается третий поток продукта, содержащий  $\text{CO}_2$ . По меньшей мере, часть такого третьего потока продукта подают обратно в риформер. В этой заявке на Европейский патент не упоминается и не предусматривается возможность удаления всего количества  $\text{CO}_2$  из синтетического газа и возможность исключения какого-либо этапа его рециркуляции.

В US 2013/0065974 A1 описан способ синтеза углеводородов, в частности указанный способ представляет собой улучшенный процесс ФТ для синтеза обессеренного полностью сгорающего углеводородного топлива, примеры которого включают синтетическое дизельное топливо и авиационное топливо. В указанном процессе обязательным компонентом полученных углеводородов является нефть, и по меньшей мере часть указанной нефти рециркулируется в генератор синтетического газа для получения улучшенного потока, богатого водородом, и, следовательно, для повышения эффективности синтеза углеводородов. Способ по настоящему изобретению отличается от указанного способа в соответствии с заявкой на патент США тем, что в нем не используется рециркуляция нефти. Указанный процесс в соответствии с заявкой на патент США не включает этап удаления  $\text{CO}_2$ , который, тем не менее, не является обязательным, и если осуществляется удаление какой-либо части  $\text{CO}_2$ , по меньшей мере часть его по-

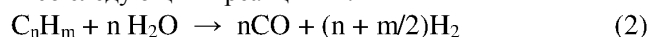
вторно подают в реактор АТР через блок предварительной обработки для повышения эффективности производства синтетического дизельного топлива.

Хорошо известны способы получения синтез-газа путем использования АТР или ПРМ (паровой риформинг метана) с последующим частичным удалением  $\text{CO}_2$ .

Также известен способ, включающий комбинацию вышеописанного способа с рециркуляцией части или всего количества удаленного  $\text{CO}_2$  во входное отверстие риформера. Это включает регулирование отношения  $\text{H}_2/\text{CO}$  для последующей подачи в секцию синтеза ФТ до необходимого значения, приблизительно 2.

Кроме того, известны способы получения жидкого топлива из синтетического газа путем синтеза Фишера-Тропша в псевдооживленном слое. Производство синтетического газа в обычной установке осуществляют с использованием одной или нескольких групп риформеров, каждая из которых состоит из десульфуратора, реактора первичного (парового) риформинга с верхним расположением горелки и вторичного риформера (автотермического риформера, горелка которого работает на кислороде). Часть первичного газа поступает в обход первичного риформера и подается в реактор вторичного риформинга вместе с рециркулируемым остаточным газом. Для регулировки концентрации  $\text{CO}_2$  до необходимого уровня (приблизительно 6,5%) для подачи в блок синтеза ФТ для части выходящего потока из реактора вторичного риформинга осуществляют удаление  $\text{CO}_2$  без рециркуляции. Удаленный таким образом  $\text{CO}_2$  отводят для улавливания в виде жидкого потока. Таким образом, известны способы удаления  $\text{CO}_2$  без рециркуляции, однако исходный поток в блок синтеза ФТ все равно содержит определенное количество  $\text{CO}_2$ , так как часть потока, содержащего  $\text{CO}_2$ , из риформера поступает в обход этапа удаления  $\text{CO}_2$ .

Специалистам известны различные способы конверсии газов, содержащих углеводороды, в особенности природного газа, в углеводородные продукты. Таким образом, как уже упоминалось, известны способы конверсии природного газа в синтетический газ с помощью реакции с паром и, при необходимости, с кислородом. Если сырье содержит значительные количества высших углеводородов ( $\text{C}_{2+}$ ), для конверсии таких высших углеводородов в синтетический газ может использоваться предварительный риформинг в соответствии со следующими реакциями:



Затем может осуществляться конверсия полученного таким образом синтетического газа в необходимые углеводородные продукты с использованием процесса ФТ. Предварительный риформинг, как правило, осуществляют при адиабатических условиях, при температуре 400-600°C в неподвижном слое катализатора с целью, в частности, удаления таких высших углеводородов ( $\text{C}_{2+}$ ). Как подразумевает термин "предварительный риформинг", на последующих этапах, как правило, осуществляют риформинг при более высоких температурах для получения синтез-газа с  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в качестве основных компонентов.

Автотермический риформинг (АТР) - это технология, обычно используемая для получения синтетического газа, при которой осуществляют конверсию углеводородного сырья, такого как природный газ, в одиночном реакторе путем комбинации частичного сгорания и адиабатического парового риформинга. Автотермический риформер состоит из горелки, камеры сгорания и секции с неподвижным слоем катализатора, которые расположены в огнеупорном корпусе высокого давления. Ключевыми элементами реактора АТР являются горелка и слой катализатора. Сгорание углеводородного сырья осуществляется с использованием субстехиометрических количеств воздуха, обогащенного воздуха или кислорода в зоне горения горелки. С помощью горелки обеспечивается смешение исходных потоков, и конверсия природного газа происходит при турбулентном диффузионном горении, которое зачастую можно упрощенно выразить с помощью следующей реакции



Слой катализатора обеспечивает равновесие реакции парового риформинга метана (реакция, обратная реакции (3) выше) и реакции сдвига (реакция (4) выше).

При использовании природного газа, как правило в виде смеси метана преимущественно с некоторыми высшими углеводородами, азотом и  $\text{CO}_2$  в качестве единственного материала, содержащего углерод, в исходном потоке, подаваемом в риформер, полученный синтетический газ не является оптимальным для использования в реакции ФТ из-за отношения  $\text{H}_2/\text{CO}$ . Таким образом, удаление  $\text{CO}_2$ , который производится совместно в ходе процесса риформинга, и подача его необходимого количества обратно в секцию риформинга является обычной практикой. Добавление этого  $\text{CO}_2$  к исходному потоку изменяет отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$ . Точный контроль рециркулируемого количества  $\text{CO}_2$  обеспечивает возможность получить необходимое отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$ .

Неожиданно было обнаружено, что можно не использовать рециркуляцию  $\text{CO}_2$  в секцию риформинга после удаления его из синтетического газа и одновременно использовать часть остаточного газа из блока синтеза ФТ. Таким образом может быть увеличен КПД установки.

Таким образом, настоящее изобретение относится к способу конверсии природного газа в углеводородные продукты, включающему следующие этапы:

(a) смешивание природного газа с небольшим количеством водорода;

(b) очистку смеси, полученной на этапе (a), в секции очистки сырья с получением очищенного природного газа;

(c) смешивание очищенного природного газа, полученного на этапе (b), с паром с получением необходимого отношения пар/углерод (П/У);

(d) смешивание смеси природный газ/пар, полученной на этапе (c), с остаточным газом синтеза Фишера-Тропша, который происходит далее по ходу процесса, или с его частью в секции получения синтетического газа и конверсию указанной смеси в синтез-газ;

(e) охлаждение синтез-газа, полученного на этапе (d), и конденсацию из него технологической воды;

(f) подачу сухого синтез-газа с этапа (e) в секцию удаления диоксида углерода, где из синтез-газа удаляют CO<sub>2</sub>; и

(g) подачу синтез-газа, обедненного CO<sub>2</sub>, в блок синтеза Фишера-Тропша, расположенный далее по ходу процесса, в качестве подпиточного газа,

при этом диоксид углерода, который удаляют из синтетического газа на этапе (f), либо выпускают, либо используют иным образом, при этом ни одну его часть не подают обратно на предыдущие этапы способа и также не осуществляют рециркуляцию нафты.

В соответствии с альтернативным вариантом осуществления изобретения на этапе (a) вместо природного газа может использоваться другое углеводородное сырье, такое как попутный газ или сланцевый газ.

На этапе (a) под "небольшим количеством водорода" подразумевается 30% или менее от объемного расхода потока природного газа или другого углеводородного сырья.

Секция очистки сырья предпочтительно содержит один или несколько реакторов десульфуризации.

Если осуществляют рециркуляцию лишь части остаточного газа из блока синтеза ФТ, то ту часть остаточного газа, которую не подают обратно на предыдущие этапы процесса, предпочтительно используют в качестве топлива.

Секция для получения синтетического газа предпочтительно содержит один или несколько каталитических реакторов и/или риформеров, таких как адиабатический реактор предварительного риформинга, трубчатый риформер, реактор частичного каталитического окисления (ЧКО) и/или автотермический риформер (АТР), который состоит из горелки для частичного окисления исходного потока с использованием кислорода и адиабатического слоя катализатора. Более предпочтительно секция получения синтетического газа состоит из одного или нескольких каталитических реакторов и/или риформеров, выбранных из адиабатического реактора предварительного риформинга, трубчатого риформера и/или автотермического риформера (АТР), состоящего из горелки для частичного окисления исходного потока с использованием кислорода и адиабатического слоя катализатора. Секция получения синтетического газа может также включать теплообменный риформер, который расположен параллельно с ПРМ и/или АТР или ранее по ходу процесса и последовательно с ПРМ и АТР.

Предпочтительно секция получения синтетического газа включает установку парового риформинга метана (ПРМ), автотермический риформер (АТР), риформер частичного каталитического окисления (ЧКО) или комбинацию указанных технологий риформинга. В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения секция получения синтетического газа предпочтительно содержит реактор предварительного риформинга в комбинации с автотермическим риформером (АТР).

Остаточный газ синтеза ФТ предпочтительно добавляют непосредственно в риформер ПРМ, АТР или ЧКО. В соответствии с предпочтительным альтернативным вариантом осуществления изобретения остаточный газ синтеза ФТ добавляют в реакторы десульфуризации или в адиабатический реактор предварительного риформинга.

Температура в блоке синтеза ФТ предпочтительно находится в диапазоне 150-350°C, в особенности 180-240°C, а давление находится в диапазоне 100-10000 кПа (0-100 бар и.д.), в особенности 1000-5000 кПа (10-50 бар и.д.). Катализатор в блоке синтеза ФТ предпочтительно является катализатором на основе металла переходной группы, выбранного из кобальта, железа и рутения.

Способ по изобретению может быть описан следующим образом, со ссылкой на прилагаемый чертеж.

Природный газ смешивают с небольшим количеством водорода, компрессируют при необходимости и нагревают до необходимой температуры до подачи в секцию очистки сырья А. В указанной секции очистки сырья, которая состоит из одного или нескольких каталитических реакторов, происходит удаление из природного газа примесей, таких как сера, хлор и тяжелые металлы (помимо прочего). Затем очищенный природный газ смешивают с паром для получения необходимого отношения П/У. Затем смесь природный газ/пар (после предварительного нагревания, если это целесообразно) смешивают с остаточным газом, поступающим от этапа синтеза ФТ, который происходит далее по ходу процесса, так называемым остаточным газом синтеза ФТ. Происходит конверсия этой смеси природного газа, пара и остаточного газа синтеза ФТ с получением синтез-газа, в состав которого входят, в основном, водород, монооксид углерода, диоксид углерода и небольшое количество остаточного метана, в секции В для получения синтетического газа. Отношение природного газа и остаточного газа синтеза ФТ при смешивании

может использоваться для контроля отношения водорода и монооксида углерода в полученном синтез-газе - это отношение составляет, как правило, приблизительно 2. Секция В для получения синтетического газа может состоять из одного или нескольких каталитических реакторов и/или риформеров, например из адиабатического реактора предварительного риформинга, трубчатого риформера, реактора частичного каталитического окисления (ЧКО) и/или автотермического риформера (АТР), который состоит из горелки для частичного окисления исходного потока с использованием кислорода и адиабатического слоя катализатора. Другие применимые варианты включают теплообменный риформер, который расположен параллельно с ПРМ и/или АТР или ранее по ходу процесса и последовательно с ПРМ и АТР. Синтетический газ, покидающий секцию получения синтетического газа, охлаждают в котле-утилизаторе избыточного тепла и в устройствах для предварительного нагревания воды, поступающей в котел, перед дальнейшей обработкой в дополнительных каталитических реакторах при необходимости, например, для конечного регулирования состава газообразного продукта или для удаления примесей. Затем осуществляют дальнейшее охлаждение синтез-газа, и происходит конденсация и удаление избыточной технологической воды. Практически сухой синтез-газ затем подают в секцию С для удаления  $\text{CO}_2$ , где из синтетического газа удаляют большую или меньшую часть  $\text{CO}_2$ . Синтез-газ, который уже практически не содержит  $\text{CO}_2$ , подают в расположенную далее по ходу процесса секцию D на этап синтеза ФТ в качестве подпиточного газа, и поток, богатый  $\text{CO}_2$ , полученный на этапе удаления  $\text{CO}_2$ , либо выпускают, либо используются иным образом.

Способ по настоящему изобретению дает ряд преимуществ по сравнению с уже известными способами. Так способ обеспечивает уменьшение потока инертных соединений в секцию синтеза ФТ, в результате чего получают газ с большей реактивностью, а также обеспечивается возможность использования менее габаритного оборудования и менее габаритной системы труб с меньшими капитальными расходами. Кроме того, не требуется компрессор для рециркулируемого потока  $\text{CO}_2$ , это также снижаются капитальные расходы.

Функционирование блока получения синтетического газа является более стабильным, если расход и состав рециркулируемого потока  $\text{CO}_2$  не варьируются.

Удаленный из синтетического газа  $\text{CO}_2$  может использоваться для методов повышения нефтеотдачи, МПНО.

В некоторых случаях удаление  $\text{CO}_2$  из синтез-газа может также привести к необходимости в более высоких требованиях к рециркулируемому потоку остаточного газа, что также повышает эффективность.

В еще одном варианте осуществления изобретения все количество остаточного газа синтеза ФТ, которое не используют для других целей, например в качестве топлива, рециркулируется. Это возможно, так как остаточный газ синтеза ФТ незначительно влияет на отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  в синтетическом газе из-за низкого содержания  $\text{CO}_2$  в остаточном газе синтеза ФТ.

Преимуществом этого является то, что большее количество остаточного газа синтеза ФТ может подаваться обратно в риформер, и в результате этого меньшая часть остаточного газа синтеза ФТ будет использоваться в качестве топлива и/или для производства электроэнергии. Это означает, что общая эффективность использования углерода в установке при переработке из углеводородного сырья (природного газа) в жидкие углеводородные продукты (т.е. в дизельное топливо и нефть) увеличивается.

Секция получения синтетического газа может представлять собой как реактор ПРМ, так и АТР или комбинацию этих технологий риформинга. Для АТР необходимы более низкие отношения П/У, чем для ПРМ, при автотермическом риформинге получают более низкое отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  и меньшие количества  $\text{CO}_2$  в синтетическом газе. Поэтому системы для удаления  $\text{CO}_2$ , которые размещаются после АТР, имеют меньшие размеры по сравнению с такими системами, расположенными после риформера ПРМ. Как правило, секция получения синтетического газа состоит из одного или нескольких реакторов десульфуризации, адиабатического реактора предварительного риформинга и основного риформера (который представляет собой либо реактор ПРМ или риформер АТР). Остаточный газ синтеза ФТ может подаваться через реактор предварительной обработки для конверсии олефиновых соединений. Реактор предварительной обработки может представлять собой отдельный специальный реактор для насыщения олефиновых соединений (например, с катализатором на основе  $\text{Cu}$ ), или оно может комбинироваться с гидрогенизацией органических соединений серы в реакторах десульфуризации.

Добавление остаточного газа синтеза ФТ может осуществляться непосредственно в реактор ПРМ или в риформер АТР. В качестве альтернативы остаточный газ синтеза ФТ может добавляться в реактор десульфуризации или в адиабатический реактор предварительного риформинга. Добавление остаточного газа синтеза ФТ в теплообменный риформер, при его наличии, также возможно.

Специалистам хорошо известны условия синтеза Фишера-Тропша. Предпочтительно температура находится в диапазоне 150-350°C, в особенности 180-240°C, а давление находится в диапазоне 100-10000 кПа (0-100 бар и.д.), в особенности 1000-5000 кПа (10-50 бар и.д.). Может использоваться любой соответствующий катализатор синтеза Фишера-Тропша, однако наиболее часто используемыми катализаторами являются катализаторы на основе металлов переходной группы, кобальта, железа и рутения. Также может использоваться никель, однако при его использовании имеется тенденция к образованию метана ("метанация"). Катализаторы на основе кобальта обладают высокой активностью, однако для не-

которых сфер применения более пригодным может являться железо. Катализаторы на основе кобальта обладают более высокой активностью для синтеза Фишера-Тропша, когда сырьем является природный газ. В природном газе высокое отношение водород/углерод, таким образом, для катализаторов на основе кобальта не требуется конверсия водяного газа (КВГ). Катализаторы на основе железа являются предпочтительными при использовании сырья более низкого качества, такого как уголь или биомасса. Синтез-газы, полученные из сырья бедного водородом, имеют низкое содержание водорода, и для них необходима реакция КВГ.

Получение различных полезных продуктов в реакторе синтеза Фишера-Тропша зависит от того, какой использовали катализатор, а также от условий функционирования. Кроме того, первоначальные продукты могут подвергаться дальнейшей переработке для получения целевых продуктов.

Настоящее изобретение также относится к установке для осуществления способа по изобретению, т.е. способа конверсии природного газа в углеводородные продукты. В соответствии с фиг. 1 установка по настоящему изобретению содержит секцию (А) очистки сырья, секцию (В) получения синтетического газа, секцию (С) удаления  $\text{CO}_2$  и секцию (D) синтеза Фишера-Тропша (ФТ).

Секция (А) очистки сырья состоит из одного или нескольких каталитических реакторов, в которых происходит удаление из природного газа примесей, таких как сера, хлор и тяжелые металлы.

Секция (В) получения синтетического газа содержит один или несколько каталитических реакторов и/или риформеров, например адиабатический реактор предварительного риформинга, трубчатый риформер, риформер частичного каталитического окисления (ЧКО) и/или автотермический риформер (АТР). Также она может включать теплообменный риформер, который расположен параллельно с ПРМ и/или АТР или ранее по ходу процесса и последовательно с ПРМ и АТР. Кроме того, она может содержать реактор предварительного риформинга в комбинации с автотермическим риформером (АТР).

Удаление  $\text{CO}_2$  в секции (С) может осуществляться с использованием различных техник, включая системы промывки  $\text{CO}_2$  или газопроницаемые мембраны, которые селективно пропускают только  $\text{CO}_2$ . Подобные системы используют в установках синтетического газа для получения аммиака или в установках для получения СО для конечной очистки синтетического газа. Как правило, считается, что для того, чтобы использовать секцию для удаления  $\text{CO}_2$ , необходимы дополнительные капиталовложения, и она не используется в установках GTL, где производство основано на синтезе Фишера-Тропша.

Секция (D) синтеза ФТ содержит один или несколько реакторов синтеза ФТ, в качестве соответствующих примеров таких реакторов можно привести реакторы с неподвижным слоем, такие, например, как трубчатые реакторы, микроканальные реакторы и многофазные реакторы с неподвижной фазой катализатора и барботажные суспензионные реакторы. В реакторе с неподвижным слоем катализатор ФТ находится в неподвижном слое, который находится внутри труб или резервуаров, которые находятся внутри корпуса реактора. Синтетический газ, проходящий через корпус реактора, контактирует с катализатором ФТ, который находится в неподвижном слое. Теплота реакции удаляется путем прохождения через охлаждающую среду, которая окружает трубы или резервуары, в которых находится неподвижный слой. В случае барботажных суспензионных реакторов частицы катализатора ФТ суспендированы в жидкости с помощью движения пузырьков синтетического газа, которым барботируется нижняя часть реактора. При подъеме пузырьков через реактор синтетический газ абсорбируется в жидкость и диффундирует в катализатор для конверсии в углеводороды. Газообразные продукты и непрореагировавший синтетический газ проникают в пузырьки газа и собираются в верхней части реактора. Жидкие продукты выделяют из суспендированной жидкости с использованием различных техник, таких как использование сепараторов, фильтрация, осаждение, использование гидроциклонов и техники выделения с помощью магнитного поля. Теплота, которая вырабатывается в ходе реакции, удаляется с помощью охлаждающих змеевиков, погруженных в раствор. Специалистам известны и другие возможные варианты осуществления реактора синтеза ФТ.

В процессе ФТ происходит объединение  $\text{H}_2$  и СО путем полимеризации с образованием углеводородных соединений с различным количеством атомов углерода. Как правило, при единичном прохождении потока через блок реактора ФТ степень конверсии синтетического газа в жидкие продукты синтеза ФТ составляет 70%. Также обычно несколько реакторов ФТ могут располагаться последовательно или параллельно для достижения уровней конверсии более 90%.

Настоящее изобретение включает также установку для осуществления способа в соответствии с любым из вышеперечисленных вариантов осуществления изобретения, при этом указанная установка содержит секцию (А) очистки сырья, секцию (В) получения синтетического газа, секцию (С) для удаления  $\text{CO}_2$  без рециркуляции и секцию (D) синтеза Фишера-Тропша (ФТ) вместе с устройством для добавления  $\text{H}_2$  к природному газу и с устройством для добавления пара к очищенной газовой смеси, которая покидает секцию очистки сырья.

Предпочтительно секция (А) очистки сырья состоит из одного или нескольких каталитических реакторов, в которых происходит удаление из природного газа примесей, таких как сера, хлор и тяжелые металлы.

Предпочтительно секция (В) получения синтетического газа содержит один или несколько каталитических реакторов и/или риформеров.

Предпочтительно такие каталитические реакторы и/или риформеры выбраны из адиабатического реактора предварительного риформинга, трубчатого риформера, реактора частичного каталитического окисления (ЧКО) и/или автотермического риформера (АТР).

Предпочтительно установка дополнительно включает теплообменный риформер, который расположен параллельно с ПРМ и/или АТР или ранее по ходу процесса и последовательно с ПРМ и АТР и/или реактор предварительного риформинга в комбинации с автотермическим риформером (АТР).

Предпочтительно удаление  $\text{CO}_2$  в секции (С) осуществляют с использованием техник, которые включают системы промывки  $\text{CO}_2$  или газопроницаемые мембраны, которые селективно пропускают только  $\text{CO}_2$ .

Предпочтительно секция (D) синтеза ФТ содержит один или несколько реакторов, выбранных из реакторов с неподвижным слоем, таких как трубчатые реакторы, микроканальных реакторов, многофазных реакторов с неподвижной фазой катализатора и барботажных суспензионных реакторов.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ конверсии природного газа в углеводородные продукты, включающий следующие этапы:
  - (a) смешивание природного газа с водородом, количество которого составляет 30% или менее от объемного потока природного газа;
  - (b) очистку смеси, полученной на этапе (a), в секции очистки сырья с получением очищенного природного газа;
  - (c) смешивание очищенного природного газа, полученного на этапе (b), с паром с получением необходимого отношения пар/углерод (П/У);
  - (d) смешивание смеси природный газ/пар, полученной на этапе (c), с остаточным газом блока синтеза Фишера-Тропша со стадии (g), который расположен далее по ходу процесса, или с его частью в секции получения синтез-газа и конверсию указанной смеси в синтез-газ;
  - (e) охлаждение синтез-газа, полученного на этапе (d), и конденсацию из него технологической воды;
  - (f) ввод сухого синтез-газа с этапа (e) в секцию удаления диоксида углерода, где из синтез-газа удаляют  $\text{CO}_2$ ;
  - (g) подачу синтез-газа, обедненного  $\text{CO}_2$ , в блок синтеза Фишера-Тропша, расположенный далее по ходу процесса, в качестве подпиточного газа, при этом диоксид углерода, который удаляют из синтез-газа на этапе (f), либо выпускают, либо используют иным образом, при этом ни одну его часть не подают обратно на предыдущие этапы способа и также не осуществляют рециркуляцию нафты.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что секция очистки сырья содержит один или несколько реакторов десульфуризации.
3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что любую часть остаточного газа из блока синтеза ФТ, которую не подают обратно на предыдущие этапы способа, используют в качестве топлива.
4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что секция получения синтез-газа состоит из одного или нескольких каталитических реакторов и/или риформеров, выбранных из адиабатического реактора предварительного риформинга, трубчатого риформера и/или автотермического риформера (АТР), состоящего из горелки для частичного окисления исходного потока с использованием кислорода и адиабатического слоя катализатора.
5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что секция получения синтез-газа включает теплообменный риформер, который расположен параллельно с паровым риформингом метана (ПРМ) и/или АТР или ранее по ходу процесса и последовательно с паровым риформингом метана (ПРМ) и АТР.
6. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что секция получения синтез-газа включает установку парового риформинга метана (ПРМ), автотермический риформер (АТР), риформер частичного каталитического окисления (ЧКО) или комбинацию указанных технологий риформинга.
7. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что секция получения синтез-газа содержит реактор предварительного риформинга в комбинации с автотермическим риформером (АТР).
8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что остаточный газ синтеза ФТ добавляют непосредственно в риформер парового риформинга метана (ПРМ), АТР или ЧКО.
9. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что остаточный газ синтеза ФТ добавляют в реакторы десульфуризации или в адиабатический реактор предварительного риформинга.
10. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что катализатор в блоке синтеза ФТ является катализатором на основе металла переходной группы, выбранного из кобальта, железа и рутения.



