

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202192742 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.01.14

(22) Дата подачи заявки
2020.04.03

(51) Int. Cl. C01B 3/16 (2006.01)
C01B 3/38 (2006.01)
C07C 29/151 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)
C25B 1/04 (2006.01)
C01B 3/48 (2006.01)

(54) УСТАНОВКА ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

(31) PA 2019 00434

(32) 2019.04.08

(33) DK

(86) PCT/EP2020/059598

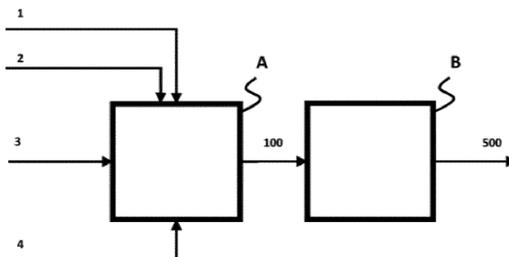
(87) WO 2020/207926 2020.10.15

(71) Заявитель:
ХАЛЬДОР ТОПСЁЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
Де Саркар Судип, Ёстберг Мартин,
Кристенсен Томас Сандаль, Аасберг-
Петерсен Ким (DK)

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(57) Настоящее изобретение относится к установке, такой как углеводородная установка, которая включает стадию получения синтез-газа и стадию синтеза, в ходе которых осуществляют синтез указанного синтез-газа, с получением производного продукта синтез-газа, такого как углеводородный продукт. В указанной установке эффективно используют различные потоки, в частности, потоки CO₂ и H₂. Кроме того, настоящее изобретение относится к способу получения потока продукта, такого как поток углеводородного продукта.



A1

202192742

202192742

A1

Установка химического синтеза

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к установке, такой как углеводородная установка, в которой эффективно используют различные потоки, в частности, диоксид углерода. Кроме того, настоящее изобретение относится к способу 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 CO₂ в атмосферу в ходе промышленной революции все большую актуальность приобретают способы улавливания и использования углерода (CCU). В соответствии с одним из способов использования CO₂, может осуществляться конверсия CO₂ и H₂ в синтез-газ (газ, богатый CO и H₂), 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 конверсии водяного газа (ОКВГ) для конверсии водяного газа CO₂ и H₂ 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 ОКВГ (1) 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. Кроме того, может происходить образование нежелательных побочных продуктов, например, метана. Очевидно, что высокая

степень конверсии диоксида углерода также может быть обеспечена за счет высокого отношения H_2/CO_2 . Тем не менее, из-за этого зачастую получают синтез-газ с очень слишком высоким отношением H_2/CO для синтеза на последующих этапах.

В технологиях, использующих реакцию ОКВГ, существуют также и другие проблемы. В некоторых случаях подача углеводородов в процесс может осуществляться с использованием других исходных потоков. Например, подача углеводородов может осуществляться с последующих стадий синтеза (например, подача потока, богатого пропаном и бутаном, из стадии F-T, подача остаточного газа, содержащего различные углеводороды, из стадии F-T; подача потока бензиновой фракции из стадии F-T, подача потока, богатого пропаном и бутаном, из стадии синтеза бензина, подача потока углеводородов, полученного в результате синтеза олефинов и т.д.). Переработка таких углеводородов не может осуществляться в реакторе ОКВГ. Если углеводородные потоки с последующей стадии 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.

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 CO_2 , H_2 и O_2 . Предлагаемая концепция имеет, по меньшей мере, следующие преимущества:

1. Конверсия CO_2 , H_2 и O_2 в синтез-газ может осуществляться с необходимым отношением $H_2:CO$ без подачи углеводородного исходного потока для установки. При необходимости, может осуществляться подача одного или более дополнительных исходных углеводородных потоков в установку.
2. Использование любых углеводородов, образующихся на стадии синтеза, для производства синтез-газа.

3. Возможно более эффективное использование исходного потока диоксида углерода по сравнению с отдельной секцией ОКВГ. Одной из определенных целей является использование в качестве источника углерода большего количества исходного потока подачи CO_2 вместо углеводородного сырья.
4. Возможна конверсия любых потоков углеводородного сырья, которые подают на стадию получения синтез-газа.

Если в качестве источника подачи части или всего водорода в процессе используют электролизер, в качестве источника кислорода, который требуется в предлагаемой схеме процесса, может использоваться часть кислорода или весь кислород, который производится в электролизере вместе с H_2 .

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В соответствии с первым аспектом настоящее изобретение относится к способу получения потока продукта. Данный способ включает следующие этапы:

- предоставление установки, включающей:
 - a. стадию получения синтез-газа, включающую секцию автотермического риформинга (АТР), и;
 - b. стадию синтеза;

при этом указанная установка включает:

- первый исходный поток, содержащий водород, который подают на стадию получения синтез-газа;
- второй исходный поток, содержащий диоксид углерода, который подают на стадию получения синтез-газа;
- третий исходный поток, содержащий углеводороды, который подают на стадию получения синтез-газа по ходу процесса перед указанной секцией АТР; и
- четвертый исходный поток, содержащий кислород, который подают в секцию АТР;

причем указанная стадия получения синтез-газа предусмотрена для получения потока синтез-газа и подачи указанного потока синтез-газа на стадию (В) синтеза;

- подачу первого исходного потока, содержащего водород, на стадию получения синтез-газа;
- подачу второго исходного потока, содержащего диоксид углерода, на стадию получения синтез-газа;
- подачу третьего исходного потока, содержащего углеводороды, на стадию получения синтез-газа по ходу процесса перед указанной секцией АТР;
- подачу четвертого исходного потока, содержащего кислород, в секцию АТР;
- получение потока синтез-газа на указанной стадии получения синтез-газа, по меньшей мере, из указанных первого, второго, третьего и четвертого исходных потоков и подачу указанного потока синтез-газа на стадию синтеза;
- конверсию указанного потока синтез-газа, по меньшей мере, в поток продукта и поток углеводородсодержащего отходящего газа на указанной стадии синтеза;

причем отношение количества молей углерода в третьем исходном потоке, содержащем углеводороды, при нахождении за пределами установки, к количеству молей углерода в CO_2 во втором исходном потоке составляет менее 0,5.

Настоящим изобретением предоставляются различные установки для осуществления способа по изобретению.

Подробное описание установки и способа приведено ниже в разделах «Подробное описание изобретения», «Чертежи» и «Формула изобретения».

ПЕРЕЧЕНЬ ФИГУР

На Фиг. 1–5 приведены схематичные изображения различных вариантов осуществления установки.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

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

Частные варианты осуществления изобретения

Как указано выше, Настоящее изобретение относится к установке, такой как углеводородная установка. В указанной установке осуществляются следующие стадии:

- a. стадию получения синтез-газа, включающую секцию автотермического риформинга (АТР), и;
- b. стадию синтеза;

В установку подают различные исходные потоки. Во избежание неопределенности, термин «исходный поток», когда он относится к установке, означает подачу указанного газа на соответствующую стадию, в реактор или в блок, такой как трубопровод, канал подачи и т.д.

Первый исходный поток, содержащий водород, подают на стадию получения синтез-газа. Первый исходный поток состоит преимущественно из водорода. Первый исходный поток определяется как «богатый водородом», 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 исходного потока. Первый водородосодержащий исходный поток может быть получен в одном или более электролизерах. В дополнение к водороду первый исходный поток может, например, содержать пар, азот, аргон, монооксид углерода, диоксид углерода и/или углеводороды. Первый исходный поток соответствующим образом содержит лишь незначительные количества углеводорода, например, менее 5% углеводородов, менее 3% углеводородов или менее 1% углеводородов.

Предоставляется второй исходный поток, содержащий диоксид углерода, который подают на стадию получения синтез-газа. Второй исходный поток состоит преимущественно из CO_2 . Второй исходный поток определяется как «богатый CO_2 », это означает, что большую часть этого потока составляет CO_2 ; то есть CO_2 составляет более 75%, например, более 85%, предпочтительно более 90%, более

предпочтительно более 95%, еще более предпочтительно более 99% этого исходного потока. Источником второго исходного потока, содержащего диоксид углерода, может быть поток выходящих газов из одной или более химических установок. Кроме того, источником второго исходного потока, содержащего диоксид углерода, может быть диоксид углерода, который получен из одного или более технологических потоков или из атмосферного воздуха. Другим источником второго исходного потока может быть CO_2 , который улавливают или извлекают из газообразных продуктов горения, полученных, например, в огневых нагревателях, установках парового риформинга и/или в электростанциях. Второй исходный поток, помимо CO_2 , может содержать, например, пар, кислород, азот, оксигенаты, амины, аммиак, монооксид углерода и/или углеводороды. Второй исходный поток соответствующим образом содержит лишь незначительные количества углеводорода, например, менее 5% углеводородов, менее 3% углеводородов или менее 1% углеводородов.

Перед добавлением на стадию получения синтез-газа первый и второй исходные потоки могут смешиваться.

Отношение $\text{H}_2:\text{CO}_2$ на входе в установку варьируется в диапазоне 1,0 - 9,0, предпочтительно 2,5 - 8, более предпочтительно 3,0 - 7,0. Фактическое соотношение будет зависеть от того, какой конечный продукт необходимо получить после стадии синтеза. Это отношение определяется как отношение любых количеств H_2 и CO_2 во внешних потоках (т.е. это отношение не учитывает любые количества водорода и/или диоксида углерода в каких-либо потоках рециркуляции).

Если стадия синтеза представляет собой стадию синтеза F-T, необходимое отношение H_2/CO в синтез-газе, как правило, составляет около 2. С упрощенной точки зрения, для конверсии каждой единицы CO_2 в CO необходима одна единица водорода. Добавление O_2 также потребует некоторого количества водорода, и, кроме того, водород будет необходим в качестве источника энергии для вспомогательных целей, например, для выработки электроэнергии. В целом, это означает, что для стадии синтеза F-T отношение $\text{H}_2:\text{CO}_2$ на входе в установку (т.е. без учета любых количеств водорода и/или диоксида углерода в каких-либо потоках рециркуляции) должно быть в диапазоне 3 - 7, более предпочтительно 3 - 6, наиболее предпочтительно 3 - 5. Аналогично, если целевым конечным

продуктом является метанол или бензин (посредством синтеза метанола и получения из метанола бензина), в этих случаях также отношение $H_2:CO_2$ на входе в установку должно быть в диапазоне 3 - 7, более предпочтительно 3 - 6, наиболее предпочтительно 3 - 5.

Следует отметить, что в некоторых случаях могут использоваться отношения $H_2:CO_2$ менее 3, например, 2 - 3. Такие отношения могут использоваться, например, если третий поток содержит водород или третий поток подвергают паровому риформингу для получения водорода. Однако возможны и другие сценарии, когда отношение $H_2:CO_2$ составляет менее 3.

Третий исходный поток, содержащий углеводороды, подают на стадию получения синтез-газа по ходу процесса перед указанной секцией АТР. Третий исходный поток может дополнительно содержать другие компоненты, такие как CO_2 и/или CO и/или H_2 и/или пар и/или другие компоненты, такие как азот и/или аргон. Соответствующим образом, третий исходный поток состоит преимущественно из углеводородов. Третий исходный углеводородный поток определяется как «богатый углеводородом», это означает, что большую часть этого потока составляют углеводороды; то есть углеводороды составляют более 50%, например, более 75%, например, более 85%, предпочтительно более 90%, более предпочтительно более 95%, еще более предпочтительно более 99% этого исходного потока. Концентрация углеводородов в этом третьем исходном потоке определяется до добавления пара (т.е. определяется как «сухая концентрация»).

В соответствии с одним аспектом третий исходный поток подают на стадию получения синтез-газа по ходу процесса перед указанной секцией АТР (т.е. без каких-либо промежуточных стадий или блоков). Термин «стадия» включает один или более «блоков», в которых происходит изменение химического состава исходного потока, и стадия может дополнительно включать такие элементы, как, например, теплообменник, смешивающее устройство или компрессор, в которых не происходит изменение химического состава исходного потока или другого потока.

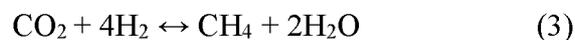
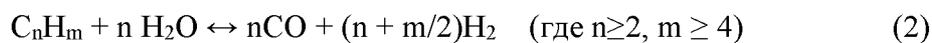
Примером такого третьего исходного потока также может являться поток природного газа, который подают извне установки. В соответствии с одним

аспектом указанный третий исходный поток содержит один или более углеводородов, которые выбраны из метана, этана, пропана или бутана.

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

В некоторых случаях поток, содержащий углеводороды, перед подачей на стадию получения синтез-газа в качестве третьего исходного потока может подвергаться предварительному риформингу. Например, если третий исходный поток представляет собой, например, поток продукта СНГ и/или бензиновой фракции или поток природного газа, установка может дополнительно включать секцию предварительного риформинга, в которую подают третий исходный поток по ходу процесса перед стадией получения синтез-газа.

На стадии предварительного риформинга для конверсии высших углеводородов осуществляют следующие реакции: реакцию парового риформинга (эндотермическая) и реакцию (3) (экзотермическая). Происходит дополнительная конверсия водяного газа и метана согласно уравнениям (1) и (3):



Выходящий поток из предварительного риформера будет содержать CO_2 , CH_4 , H_2O , и H_2 , как правило, вместе с меньшими количествами CO и возможными другими компонентами. Этап предварительного риформинга обычно проводят при температуре 350 - 600 °С, более предпочтительно 400 - 550 °С. Перед этапом предварительного риформинга к потоку углеводородного исходного потока добавляют пар. Этап предварительного риформинга может осуществляться адиабатических условиях или в нагретом реакторе, заполненном катализаторами, включая, помимо прочего, катализаторы на основе Ni. Нагрев устройства

предварительного риформинга может осуществляться с использованием горячего газа (например, с использованием отходящего газа из АТР) или в секции нагрева, например, с использованием огневого нагревателя. Для получения необходимого количества подводимого тепла может использоваться водород или другие горючие компоненты.

Углеводородный поток также может содержать олефины. В этом случае может осуществляться гидрогенизация олефинов с получением соответствующих парафинов перед добавлением олефинов в установку предварительного риформинга или на стадию получения синтез-газа в качестве третьего исходного потока.

В некоторых случаях углеводороды содержат незначительные количества вредных соединений, например, серу. В этом случае углеводороды могут подвергаться очистке, например, десульфуризации, на отдельном этапе или отдельной стадии.

Третий исходный поток может включать один или более потоков, содержащих углеводороды, которые либо смешиваются, либо добавляются отдельно на стадии получения синтез-газа. Потоки, содержащие углеводороды, могут либо рециркулироваться из стадии синтеза, либо могут быть одним или несколькими отдельными потоками, которые подаются извне установки и не рециркулируются из стадии синтеза.

Четвертый исходный поток, содержащий кислород, подают в секцию АТР. Соответствующим образом, четвертый исходный поток состоит преимущественно из кислорода. Четвертый исходный поток определяется как «богатый O_2 », это означает, что большую часть этого потока составляет O_2 ; то есть O_2 составляет более 75%, например, более 90% или 95%, например, более 99%. Такой четвертый исходный поток может также содержать другие компоненты, такие как азот, аргон, CO_2 и/или пар. Такой четвертый исходный поток, как правило, содержит небольшое количество пара (например, 5 - 10%). Источником четвертого исходного потока, содержащего кислород, может быть, по меньшей мере, одна воздухоразделительная установка (ВРУ) и/или, по меньшей мере, один мембранный блок. Источником кислорода также может быть, по меньшей мере, один электролизер. Весь первый исходный поток или его часть и весь четвертый

исходный поток или его часть могут поступать, по меньшей мере, из одного электролизера. «Электролизер» означает блок для преобразования пара или воды в водород и кислород с использованием электроэнергии. К четвертому исходному потоку, содержащему кислород, по ходу процесса перед секцией АТР может добавляться пар.

В соответствии с одним аспектом установка дополнительно включает подачу пара (пятый исходный поток) на стадию получения синтез-газа.

Соответствующим образом, отношение количества молей углерода в третьем исходном потоке, содержащем углеводороды, при нахождении за пределами установки, к количеству молей углерода в CO_2 во втором исходном потоке является низким, например, такое отношение составляет менее 0,3, предпочтительно менее 0,25, более предпочтительно менее 0,2 или даже менее 0,1. Кроме того, отношение может составлять менее 0,05 или 0,02. Чем ниже значение, тем ниже потребление ископаемого топлива для данного производства в тех случаях, когда внешний поток углеводородов представляет собой поток ископаемого топлива.

Стадия получения синтез-газа

На стадии (А) получения синтез-газа осуществляют получение потока синтез-газа (по меньшей мере, из первого, второго, третьего и четвертого потоков) и подача указанного потока синтез-газа на стадию (В) синтеза. Во избежание неопределенности, термины «синтез-газ» и «синтетический газ» являются синонимами. Кроме того, термин «получение потока синтез-газа» в этом контексте означает «производство потока синтез-газа».

Стадия получения синтез-газа включает секцию автотермического риформинга (АТР). При необходимости стадия получения синтез-газа может включать дополнительные секции. Ниже приводится описание различных секций.

Секция АТР

В соответствии с одним аспектом изобретения стадия получения синтез-газа состоит из указанной секции автотермического риформинга (АТР), включающей один или более реакторов автотермического риформинга (АТР), причем первый, второй, третий и четвертый исходные потоки подают в указанную секцию АТР.

Часть или весь третий исходный поток может подвергаться десульфуризации и предварительному риформингу. Все исходные потоки, при необходимости, предварительно нагревают. Ключевой частью секции АТР является реактор 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 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. Более подробная информация об АТР и его полное описание можно известны из литературы, например, в работе *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.

Как правило, температура выходящего газа из реактора АТР 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 АТР будет составлять 5 - 100 бар или более предпочтительно 15 - 60 бар.

Поток синтез-газа из реактора АТР 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. Конденсированная H_2O отводится в виде технологического конденсата в сепараторе с получением потока синтез-газа с низким содержанием H_2O , который направляют на стадию 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).

Секция метанапии

В соответствии с одним аспектом стадия получения синтез-газа дополнительно включает секцию метанапии, расположенную по ходу процесса перед секцией АТР. Секция метанапии гидравлически соединена с указанной секцией АТР. Часть или весь первый исходный поток подают в секцию метанапии; часть или весь второй исходный поток подают в секцию метанапии; и часть или весь третий исходный поток подают на стадию получения синтез-газа по ходу процесса перед указанной секцией метанапии и/или между указанной секцией метанапии и указанной секцией АТР.

Из-за тепла, генерируемого в процессе метанапии, потребность во внешнем предварительном нагреве исходного потока, подаваемого в секцию автотермического риформинга, значительно снижается или полностью устраняется. Такой внешний предварительный нагрев может осуществляться, например, в огневом нагревателе. Необходимое тепло в таком огневом нагревателе генерируется, например, путем сжигания водорода и/или углеводорода. Первый случай требует потребления части водорода, содержащегося в исходном потоке, а второй случай приводит к образованию выбросов CO_2 . Кроме того, огневой нагреватель является дорогостоящим оборудованием, которое также занимает значительную площадь. Наконец, при размещении по ходу процесса перед секцией АТР секции метанапии общая эффективность установки повышается по сравнению, например, с конструкцией с одной секцией АТР.

Как было указано ранее, в соответствии с известным уровнем техники производство синтез-газа из CO_2 и водорода осуществляют с использованием селективной ОКВГ. По сравнению с этой схемой комбинация метанапии и АТР имеет несколько преимуществ. Такая комбинация включает возможность

использования углеводородсодержащего потока, который подают извне установки, так и использования внутренних рециркуляционных потоков. Кроме того, температура на выходе из реактора АТР в секции АТР, как правило, находится в диапазоне 900 - 1100 °С. В большинстве случаев эта температура выше температуры возможной в конструкции с одним блоком ОКВГ. Из-за этого увеличивается производство монооксида углерода, так как для этого более высокие температуры являются более термодинамически благоприятными. Следует также отметить, что даже если в секции метанации образуется метан, содержание метана в продукте синтез-газе, который подают на стадию синтеза, является низким из-за высокой температуры на выходе из реактора АТР в секции АТР. Преимущественно температура на выходе из АТР составляет 1000 - 1100 °С.

Для большинства применений низкое содержание метана в синтез-газе, который подают на стадию синтеза, является преимуществом. Для большинства типов стадий синтеза метан является инертным или побочным продуктом стадии синтеза. Следовательно, в соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления изобретения содержание метана в синтез-газе, который подают на стадию синтеза, составляет менее 5%, например, менее 3% или даже менее 2%.

Расположение секции метанации по ходу процесса перед секцией АТР представляется необоснованным. В секции метанации образуется метан, и затем в секции АТР происходит конверсия большей части образовавшегося метана. Тем не менее, заявителями было обнаружено, что теплота реакции метанации может использоваться для предварительного нагрева исходный поток, который подают в секцию АТР. Это позволяет избежать или уменьшить потребность в специальном оборудовании для предварительного нагрева исходного потока. Уменьшение потребности в специальном оборудовании для предварительного нагрева исходного потока также снизит требуемое количество сжигаемых материалов для обеспечения требуемой энергии и, следовательно, снизит выбросы CO₂ в случае, если предварительный нагреватель представляет собой огневой нагреватель с углеводородным топливом. Секция метанации может содержать один или более последовательных блоков метанации, например, два или более блоков метанации, три или более блоков метанации, четыре или более блоков метанации. В таких блоках метанации преимущественно осуществляют конверсию CO₂ и H₂ в метан и пар посредством экзотермической реакции метанации. Каждый из блоков

метанации может представлять собой адиабатический блок или блок, в котором осуществляют охлаждение, например, с использованием кипящей воды или путем нагревания, например, исходного потока газа. Температура выходящего потока из каждого блока метанации может составлять 250 - 900 °С, предпочтительно 600 - 850 °С, более предпочтительно 650 - 840 °С, в зависимости от степени метанации и степени охлаждения. Возможно также параллельное расположение блоков метанации.

В секции метанации части первого исходного потока, содержащего водород, могут подаваться по отдельности в разные блоки метанации, или может осуществляться подача всего первого исходного потока, содержащего водород, в блок метанации, расположенный наиболее удаленно вверх по потоку в секции метанации. Аналогичным образом, в секции метанации части второго исходного потока, содержащего диоксид углерода, могут подаваться по отдельности в разные блоки метанации, или может осуществляться подача всего второго исходного потока, содержащего диоксид углерода, в блок метанации, расположенный наиболее удаленно вверх по потоку в секции метанации. Кроме того, в секции метанации части третьего исходного потока, содержащего углеводороды, могут подаваться по отдельности в разные блоки метанации, или может осуществляться подача всего третьего исходного потока, содержащего углеводороды, в один блок метанации в секции метанации.

В частном варианте осуществления все количество первого исходного потока, содержащего водород, подают в первый из блоков метанации вместе с частью второго исходного потока, содержащего диоксид углерода. Оставшаяся часть диоксида углерода распределяется между оставшимися блоками метанации, а температура на выходе из последнего блока метанации составляет 650 - 900 °С, например, 750 - 850 °С.

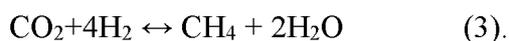
В различные части секции метанации может осуществляться подача дополнительных количеств H_2 и/или CO_2 . Например, часть водорода или CO_2 может подаваться во второй (или в третий) блок метанации. Кроме того, часть выходящего потока из одного блока метанации может охлаждаться и рециркулироваться на вход указанного блока метанации и/или на вход любого дополнительного блока метанации, расположенному по ходу процесса перед указанным одним блоком метанации. При необходимости, может осуществляться

охлаждение выходящего потока из секции метанаии до уровня ниже температуры конденсации, и может осуществляться удаление части воды из этого потока перед его рециркуляцией на подачу в этот блок метанаии или в любой блок метанаии, расположенный ранее по направлению потока.

Кроме того, может осуществляться добавление пара в секцию метанаии и/или между секцией метанаии и секцией АТР.

В этом аспекте для предварительного нагрева исходного потока в АТР может использоваться то, что реакция метанаии происходит с выделением тепла. Может предпочтителен или необходим некоторый нагрев секции АТР с использованием внешних устройств, например, чтобы обеспечить более точное регулирование температур в секции АТР. Таким образом, теплота реакции метанаии может использоваться лишь для частичного повышения температур по ходу процесса перед секцией АТР.

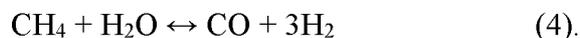
Реакция метанаии может быть выражена следующим уравнением:



Обычно в блоке метанаии также имеют место ОКВГ (реакция (1) и/или реакция конверсии водяного газа (реакция обратная реакции (1)). Во многих случаях состав газа на выходе из каждого блока метанаии будет находиться на уровне близком к химическому равновесию или на уровне химического равновесия в отношении реакции конверсии водяного газа/обратной конверсии водяного газа и реакций метанаии при температуре и давлении, которые имеются на выходе из указанного блока метанаии.

Реакция (3) метанаии проходит с выделением большого количества тепла. В некоторых случаях желательно отрегулировать температуру на выходе из блока метанаии или из секции метанаии до заданного значения, которое может находиться в диапазоне 250 - 900 °С, например, в диапазоне 600 - 850 °С. Добавление в блок метанаии части или всего третьего исходного потока, содержащего углеводороды, снизит температуру на выходе из-за того, что будет иметь место реакция парового риформинга (обратная реакция (3) и/или реакция (2)).

Такой же эффект будет получен, если вместо этого в блок метанаии будет добавляться выходящий поток с этапа предварительного риформинга. Метан в выходящем потоке с этапа предварительного риформинга будет реагировать в соответствии с эндотермической реакцией парового риформинга:



Присутствие метана в сырье ограничивает степень реакции метанаии из-за химического равновесия. Поток, выходящий из секции метанаии, представляет собой поток, содержащий CO_2 , H_2 , CO , H_2O и CH_4 .

Остаточный газ из стадии синтеза F-T, как правило, не добавляют в установку метанаии, а подают непосредственно в секцию АТР. Если имеется избыток остаточного газа из стадии синтеза F-T, его можно гидрогенизировать и подавать в секцию метанаии.

В некоторых случаях может быть предпочтительно избегать слишком высоких температур в блоке метанаии, например, чтобы ограничить степень дезактивации катализатора из-за спекания. Это особенно верно, если блок или реактор метанаии являются адиабатическими. В адиабатическом блоке метанаии, как правило, самая высокая температура бывает на выходе. Следовательно, может быть желательно контролировать температуру на выходе из одного или более блоков метанаии, например, до температуры в диапазоне 600 - 750 °C, например, до температуры приблизительно 650 °C, 675 °C, 700 °C или 725 °C. Это может быть достигнуто путем управления исходными потоками, которые подают отдельные блоки метанаии в секции метанаии, если присутствует более одного блока метанаии. Температуру на выходе из адиабатического блока метанаии можно контролировать путем регулирования молярных отношений между частью первого исходного потока и частью второго исходного потока, а также молярным отношением между частью первого исходного потока и частью пятого исходного потока (при его наличии), который добавляют в блок метанаии. Очевидно, что для этого также можно использовать температуру исходных потоков на подаче.

В соответствии с одним из вариантов осуществления температура на подаче, по меньшей мере, в один из блоков метанаии будет составлять 300 - 500 °C.

Для влияния состав синтез-газа можно также регулировать отношения различных исходных потоков, которые подают в каждый блок метанации, и отношения различных исходных потоков, которые подают в секцию метанации и непосредственно в секцию АТР.

Степень метанации (и, следовательно, состав газа в секции АТР) зависит от ряда факторов, включая отношение исходных потоков, которые подают в секцию метанации, а также температуру на подаче каждый блок метанации и на выходе из каждого блока метанации, а также степень удаления воды (при ее наличии) из секции метанации. При определенном составе и определенной температуре газа на подаче в секцию АТР свойства синтез-газа, выходящего из АТР зависят от количества добавленного кислорода. При увеличении количества кислорода температура на выходе из реактора АТР увеличивается, в результате чего отношение H_2/CO снижается.

В еще одном варианте осуществления (показанном на Фиг. 4с) стадия (А) получения синтез-газа включает секцию (II) метанации, расположенную параллельно указанной секции (I) АТР. По меньшей мере, часть первого исходного потока и, по меньшей мере, часть второго исходного потока подают в секцию (II) метанации, и указанная секция (II) метанации предусмотрена для конверсии указанной, по меньшей мере, части первого исходного потока и, по меньшей мере, части второго исходного потока в первый поток синтез-газа. Третий исходный поток, содержащий углеводороды, и четвертый исходный поток, содержащий кислород, подают в секцию (I) АТР; и причем указанная секция (I) АТР предусмотрена для конверсии указанного третьего исходного потока, содержащего углеводороды, и указанного четвертого исходного потока, содержащего кислород, вместе с остальными частями первого и второго потоков синтез-газа с получением второго потока синтез-газа. Первый поток синтез-газа из секции (II) метанации может объединяться со вторым потоком синтез-газа из секции (I) АТР; и объединенный поток синтез-газа предназначен для подачи на стадию (В) синтеза.

По сравнению с вариантом, когда секция метанации и АТР расположены последовательно, в этом варианте осуществления необходимое количество кислорода снижено.

Секция обратной конверсии водяного газа (ОКВГ)

В соответствии с еще одним аспектом стадия получения синтез-газа включает секцию обратной конверсии водяного газа (ОКВГ) по ходу процесса перед указанной секцией АТР. Секция обратной конверсии водяного газа (ОКВГ) гидравлически соединена с указанной секцией АТР. Часть или весь первый исходный поток подают в секцию ОКВГ; часть или весь второй исходный поток подают в секцию ОКВГ; и при этом часть или весь третий исходный поток могут подаваться на стадию получения синтез-газа между указанной секцией (III) ОКВГ и указанной секцией АТР.

Как было указано ранее, в соответствии с известным уровнем техники производство синтез-газа из CO_2 и водорода осуществляют с использованием селективной ОКВГ. По сравнению с этой схемой комбинация ОКВГ и АТР имеет несколько преимуществ. Такая комбинация включает возможность использования углеводородсодержащего потока, который подают извне установки, так и использования внутренних рециркуляционных потоков. Такие потоки могут добавляться в секцию АТР и использоваться для производства дополнительных количеств синтез-газа по сравнению с таким количеством, которое может быть получено в варианте с отдельной секцией селективной ОКВГ. Кроме того, температура на выходе из реактора АТР в секции АТР, как правило, находится в диапазоне 900 - 1100 °С. В большинстве случаев эта температура выше температуры возможной в конструкции с одним блоком ОКВГ. Из-за этого увеличивается производство монооксида углерода, так как для этого более высокие температуры являются более термодинамически благоприятными.

В соответствии с одним аспектом секция ОКВГ включает один или более последовательных блоков ОКВГ, например, два или более блоков ОКВГ, три или более блоков ОКВГ. В таких блоках ОКВГ осуществляют конверсию CO_2 и H_2 с получением CO и H_2 посредством реакции (1), описанной выше. Возможно также параллельное расположение блоков обратной конверсии водяного газа.

В секции ОКВГ части первого исходного потока, содержащего водород, могут подаваться по отдельности в разные блоки ОКВГ, или может осуществляться подача всего первого исходного потока, содержащего водород, в блок ОКВГ, расположенный наиболее удаленно вверх по потоку в секции ОКВГ. Аналогичным

образом, в секции ОКВГ части второго исходного потока, содержащего диоксид углерода, могут подаваться по отдельности в разные блоки ОКВГ, или может осуществляться подача всего второго исходного потока, содержащего диоксид углерода, в блок ОКВГ, расположенный наиболее удаленно вверх по потоку в секции ОКВГ.

Каждый из блоков ОКВГ может представлять собой адиабатический или нагретый реактор. Нагревание может осуществляться с использованием горячего потока, выходящего из АТР, или использования теплоты сгорания, например, потока, содержащего углеводороды, и/или потока, содержащего водород. Поток, выходящий из секции ОКВГ, представляет собой поток, содержащий CO_2 , H_2 , CO , H_2O . Температура выходящего потока из блока ОКВГ может составлять 400 - 900 °С, предпочтительно 500 - 900 °С, более предпочтительно 500 - 750 °С, в зависимости от степени ОКВГ и степени нагрева.

Поток, выходящий из секции ОКВГ, подают в секцию АТР. В соответствии с одним частным вариантом осуществления секция метанации может размещаться между секцией ОКВГ и секцией АТР. В этом случае поток, выходящий из секции ОКВГ, подают в секцию метанации, а поток, выходящий из секции метанации, подают в АТР.

Секция обратной конверсии водяного газа (ОКВГ), альтернативная конструкция

В соответствии с еще одним аспектом стадия получения синтез-газа включает секцию обратной конверсии водяного газа (ОКВГ), которая расположена параллельно с указанной секцией АТР. Секция обратной конверсии водяного газа (ОКВГ) гидравлически соединена с указанной секцией АТР. Часть или весь первый исходный поток подают в секцию ОКВГ; часть или весь второй исходный поток подают в секцию ОКВГ; причем в указанной секции ОКВГ осуществляют конверсию, по меньшей мере, части первого исходного потока и, по меньшей мере, части второго исходного потока с получением потока синтез-газа, содержащего H_2 , CO , CO_2 и H_2O .

Третий исходный поток, содержащий углеводороды, и четвертый исходный поток, содержащий кислород, при необходимости вместе с частью первого исходного потока, содержащего водород, и/или, при необходимости, с частью

второго исходного потока, содержащего диоксид углерода, подают в секцию (I) АТР; причем в указанной секции АТР осуществляют конверсию указанных исходных потоков в еще один поток синтез-газа, H_2 , CO , CO_2 , CH_4 и H_2O .

В этом аспекте потоки синтез-газа из секции ОКВГ и секции АТР могут объединяться для получения конечного потока синтез-газа; причем указанный конечный поток синтез-газа подают на стадию синтеза.

Как было указано ранее, в соответствии с известным уровнем техники производство синтез-газа из CO_2 и водорода осуществляют с использованием селективной ОКВГ. По сравнению с этой схемой параллельное расположение ОКВГ и АТР имеет несколько преимуществ. Такая комбинация включает возможность использования углеводородсодержащего потока, который подают извне установки, так и использования внутренних рециркуляционных потоков. Конверсия части CO_2 в секции ОКВГ позволяет снизить общее потребление кислорода, что является преимуществом.

Как указано выше, секция ОКВГ может включать один или более последовательных блоков ОКВГ, например, два или более блоков ОКВГ, три или более блоков ОКВГ. В таких блоках ОКВГ осуществляют конверсию CO_2 и H_2 с получением CO и H_2 посредством реакции (1), описанной выше. Возможно также параллельное расположение блоков обратной конверсии водяного газа.

В секции ОКВГ части первого исходного потока, содержащего водород, могут подаваться по отдельности в разные блоки ОКВГ, или может осуществляться подача всего первого исходного потока, содержащего водород, в блок ОКВГ, расположенный наиболее удаленно вверх по потоку в секции ОКВГ. Аналогичным образом, в секции ОКВГ части второго исходного потока, содержащего диоксид углерода, могут подаваться по отдельности в разные блоки ОКВГ, или может осуществляться подача всего второго исходного потока, содержащего диоксид углерода, в блок ОКВГ, расположенный наиболее удаленно вверх по потоку в секции ОКВГ.

Каждый из блоков ОКВГ может представлять собой адиабатический или нагретый реактор. Нагревание может осуществляться с использованием горячего потока, выходящего из АТР, или использования теплоты сгорания, например, потока, содержащего углеводороды, и/или потока, содержащего водород. Поток,

выходящий из секции ОКВГ, представляет собой поток, содержащий CO_2 , H_2 , CO , H_2O . Температура выходящего потока из блока ОКВГ может составлять 400 - 900 °С, предпочтительно 500 - 900 °С, более предпочтительно 500 - 750 °С, в зависимости от степени ОКВГ и степени нагрева.

Блок конверсии CO_2 после АТР

В соответствии с еще одним аспектом установка включает блок или реактор последующей конверсии (КПА), расположенную после секции АТР.

Блок КПА может быть адиабатическим реактором или реактором с нагревом, в котором используют, например, катализатор на основе Ni и/или катализатор на основе благородных металлов, таких как Ru, Rh, Pd и/или Ir, в качестве активного материала. В такой установке КПА поток, содержащий диоксид углерода, например, часть второго исходного потока и часть синтез-газа или весь синтез-газ из секции АТР, смешивают и направляют в блок КПА. В блоке КПА происходит конверсия смешанного потока с получением синтез-газа с более высоким содержанием монооксида углерода с использованием обеих реакций (3) и (1) выше. Как правило, реакции (3) и (1) на выходе из блока КПА близки к равновесию. Поток, выходящий из секции КПА, представляет собой поток, содержащий CO_2 , H_2 , CO , H_2O и CH_4 . Температура выходящего потока из каждого блока КПА может составлять 700 - 1000 °С, предпочтительно 800 - 950 °С, более предпочтительно 850 - 920 °С. Преимущество использования блока КПА заключается в возможности получить синтез-газ с более низким отношением H_2/CO по сравнению с потоком, выходящим из секции АТР. Кроме того, если поток, содержащий диоксид углерода, например, часть второго исходного потока, вместо секции АТР подают в блок КПА (например, адиабатический блок КПА), это позволяет уменьшить размер секции АТР. В некоторых случаях это позволяет снизить общие затраты.

Выходящий поток из блока КПА охлаждают в соответствии с описанием выше, чтобы получить поток синтез-газа для стадии синтеза.

Такой блок конверсии CO_2 (КПА) может использоваться в соответствии с любым из вышеописанных аспектов.

Стадия синтеза

На стадии синтеза, как правило, осуществляют конверсию потока синтез-газа, по меньшей мере, в поток продукта.

Зачастую на стадии синтеза образуется поток углеводородсодержащего отходящего газа. Соответствующим образом, по меньшей мере, часть указанного углеводородсодержащего отходящего газа подают на стадию получения синтез-газа в дополнение к указанному третьему исходному потоку, содержащему углеводороды.

В таблице ниже представлены несколько возможных примеров (не исчерпывающих) потоков отходящего газа, которые должны подаваться на стадию получения синтез-газа в дополнение к третьему исходному потоку, содержащему углеводороды, и соответствующие стадии синтеза.

Технология стадии синтеза	Возможные потоки отходящего газа, полученные на стадии синтеза
Фишера-Тропша (F-T)	Остаточный газ Поток, богатый пропаном/бутаном (СНГ) Поток, богатый бензиновой фракцией
Синтез метанол (MeOH)	Продувочный газ
MeOH в бензин (MTG)	Продувочный газ Пропан / поток, богатый бутаном (СНГ)
Синтез высших спиртов (ВС)	Остаточный газ Поток, богатый метаном
Синтез олефины (STO) синтез-газа в	Отходящий газ, богатый CO ₂ Поток, богатый углеводородами

В случае, когда поток отходящего газа подают на стадию синтез-газа в дополнение к третьему исходному потоку, содержащему углеводороды, потребность в подаче внешнего углеводородного исходного потока может быть уменьшена.

Отношение H₂:CO в потоке синтез-газа на входе на указанную стадию синтеза соответствующим образом находится в диапазоне 1,00 - 4,00, предпочтительно 1,50 - 3,00, более предпочтительно 1,50 - 2,10. Если стадия

синтеза представляет собой стадию синтеза F-T, отношение $H_2:CO$ предпочтительно находится в диапазоне 1,50 - 2,10.

В еще одном варианте осуществления изобретения отношение $(H_2 - CO_2)/(CO + CO_2)$ в потоке синтез-газа на входе на указанную стадию синтеза соответствующим образом находится в диапазоне 1,50 - 2,50, предпочтительно 1,80 - 2,30, более предпочтительно 1,90 - 2,20. Такое стехиометрическое отношение подходит для синтеза метанола.

Эта технология и состав синтез-газа могут использоваться для различных реакций синтеза и стадий синтеза. Несколько примеров возможной стадии синтеза представлены ниже.

Стадия синтеза Фишера-Тропша

В соответствии с одним аспектом стадия синтеза представляет собой стадию синтеза Фишера-Тропша (F-T). Стадия F-T включает секцию синтеза Фишера-Тропша (F-T), на которой вначале осуществляют конверсию синтез-газа из стадии получения синтез-газа с получением, по меньшей мере, неочищенного продукта, содержащего углеводороды, и углеводородсодержащего потока отходящего газа в виде потока отходящего газа из стадии F-T, после которой следуют секции гидрообработки и гидрокрекинга, на которых осуществляют конверсию указанного неочищенного продукта с получением, по меньшей мере, одного или более потоков углеводородного продукта. Состав неочищенного продукта из секции синтеза F-T зависит от типа катализатора, температуры реакции и т.д., которые используют в способе.

В качестве побочного продукта получают поток углеводородсодержащего отходящего газа в виде потока остаточного газа синтеза F-T. Поток остаточного газа синтеза F-T, как правило, содержит монооксид углерода (10 - 40 об.%), водород (10 - 40 об.%), диоксид углерода (10 - 50 об.%) и метан (10 - 40 об.%). Кроме того, в меньших количествах могут присутствовать дополнительные компоненты, такие как аргон, азот, олефины и парафины с двумя и более атомами углерода.

По меньшей мере, часть указанного остаточного газа синтеза F-T предназначена для подачи на стадию получения синтез-газа в дополнение к указанному третьему исходному потоку, содержащему углеводороды. Соответственным образом, чтобы избежать чрезмерного накопления инертных

компонентов, которые могут присутствовать в указанном остаточном газе синтеза F-T, на стадию получения синтез-газа подают только часть указанного потока остаточного газа, а другая часть может использоваться для продувки и/или в качестве топлива или может быть преобразована в энергию. В соответствии с одним из вариантов осуществления указанная энергия может использоваться в качестве (частичного) источника энергии для электролизера, при его наличии. В качестве альтернативы, может осуществлять экспорт энергии.

В соответствии с одним из вариантов осуществления основной продукт стадии синтеза F-T, как правило, представляет собой реактивное топливо и/или керосин (который содержит преимущественно, например, C₁₂-C₁₅) и/или дизельное топливо (которое содержит преимущественно, например, C₁₅-C₂₀). Кроме того, на стадии синтеза F-T также производятся потоки бензиновой фракции (например, поток, содержащий преимущественно C₅-C₁₂) и СНГ (например, поток, содержащий преимущественно C₃-C₄). Часть или весь такой поток (потоки) СНГ и/или бензиновой фракции из стадии синтеза F-T также можно использовать в дополнение к третьему исходному потоку, содержащему углеводороды, для стадии получения синтез-газа. Часть или весь такой поток СНГ и/или бензиновой фракции может добавляться в секцию метанаии и/или непосредственно в секцию АТР. В еще одном варианте осуществления часть или весь такой поток СНГ и/или бензиновой фракции могут подаваться в секцию предварительного риформинга до подачи в секцию метанаии и/или в секцию АТР.

Таким образом, в соответствии с одним частным вариантом осуществления стадия синтеза представляет собой стадию синтеза Фишера-Тропша (F-T), в ходе которой осуществляют конверсию указанного потока синтез-газа с указанной стадии получения синтез-газа с получением, по меньшей мере, потока углеводородного продукта, который представляет собой поток дизельного топлива, и потока продукта СНГ и/или бензиновой фракции, и/или потока конечного керосина или реактивного топлива, и причем, по меньшей мере, часть указанного потока продукта СНГ и/или бензиновой фракции подают на стадию получения синтез-газа в дополнение к указанному третьему исходному потоку, содержащему углеводороды. В соответствии с одним аспектом, по меньшей мере, часть остаточного газа синтеза Фишера-Тропша, по меньшей мере, часть СНГ и, по меньшей мере, часть потока конечной бензиновой фракции подают на стадию

получения синтез-газа. В соответствии с еще одним аспектом, по меньшей мере, часть остаточного газа синтеза Фишера-Тропша и, по меньшей мере, часть СНГ подают на стадию получения синтез-газа. Поток (потоки) СНГ и/или бензиновой фракции могут подвергаться обработке путем предварительного риформинга перед подачей на стадию получения синтез-газа.

Стадия синтеза метанола

В еще одном варианте осуществления стадия синтеза представляет собой стадию синтеза метанола (MeOH). Эта стадия включает секцию синтеза MeOH, на которой вначале осуществляют конверсию синтез-газа из стадии получения синтез-газа с получением потока неочищенного MeOH, после чего следует секция очистки, в которой осуществляют очистку указанного потока неочищенного MeOH с получением потока конечного MeOH. На стадии синтеза MeOH осуществляют получение потока продувочного газа, который, как правило, содержит водород, диоксид углерода, монооксид углерода и метан. Кроме того, в меньших количествах могут присутствовать дополнительные компоненты, такие как аргон, азот, оксигенаты с двумя и более атомами углерода.

По меньшей мере, часть указанного продувочного газа MeOH предназначен для подачи на стадию получения синтез-газа в дополнение к указанному третьему исходному потоку, содержащему углеводороды. Перед подачей на стадию получения синтез-газа поток продувочного газа MeOH может подвергаться очистке. Соответственным образом, чтобы избежать чрезмерного накопления инертных компонентов, которые могут присутствовать в указанном продувочном газе MeOH, на стадию получения синтез-газа подают только часть указанного потока продувочного газа MeOH, а другая часть может использоваться для продувки и/или в качестве топлива.

В частности, когда стадия получения синтез-газа представляет собой стадию синтеза метанола, модуль, как определено выше, для потока синтез-газа на выходе из указанной стадии получения синтез-газа находится в диапазоне 1,80 - 2,30, предпочтительно 1,90 - 2,20. Термин «модуль» определяется следующим образом:

$$\text{Модуль, } M = \frac{(H_2 - CO_2)}{(CO + CO_2)}$$

Стадия синтеза метанола в бензин (MTG)

В еще одном варианте осуществления стадия синтеза представляет собой стадию синтеза MeOH в бензин, которая включает секцию синтеза MeOH, на которой вначале осуществляют конверсию синтез-газа из стадии получения синтез-газа с получением потока неочищенного MeOH, после чего следует секция синтеза бензина, в которой осуществляют конверсию указанного потока неочищенного MeOH с получением потока конечного бензина.

На стадии синтеза MTG также образуется поток продувочного газа. Этот поток продувочного газа может использоваться в соответствии с описанием в предыдущем разделе «Стадия синтеза метанола».

На стадии синтеза MTG производятся преимущественно СНГ (например, поток, содержащий преимущественно C₃-C₄). Часть или весь такой поток СНГ из стадии синтеза MTG также можно использовать в дополнение к третьему исходному потоку, содержащему углеводороды, для стадии получения синтез-газа. Часть или весь этот поток СНГ может добавляться в секцию метанаии и/или непосредственно в секцию АТР. В еще одном варианте осуществления часть или весь такой поток СНГ могут подвергаться предварительному риформингу до подачи в секцию метанаии и/или в секцию АТР.

Синтез высших спиртов (ВС)

В еще одном варианте осуществления стадия синтеза представляет собой стадию синтеза высших спиртов (НА), включающую секцию синтеза ВС, где вначале осуществляют конверсию синтез-газа из стадии получения синтез-газа с получением потока неочищенного спирта, после чего следует секция очистки, где осуществляют очистку указанного потока неочищенного спирта с получением конечного потока ВС.

На стадии синтеза ВС также может осуществляться получение потока остаточного газа, который, как правило, содержит водород, диоксид углерода и монооксид углерода. Кроме того, в меньших количествах могут присутствовать дополнительные компоненты, такие как аргон, азот, метан, оксигенаты с двумя и более атомами углерода.

На стадии синтеза ВС также может осуществляться получение потока, богатого метаном, который, как правило, содержит метан, водород и монооксид углерода. Кроме того, в меньших количествах могут присутствовать дополнительные компоненты, такие как аргон, азот, диоксид углерода, оксигенаты с двумя и более атомами углерода.

По меньшей мере, часть указанного остаточного газа и/или указанных потоков богатых метаном предназначен для подачи на стадию получения синтез-газа в дополнение к указанному третьему исходному потоку, содержащему углеводороды. Соответственным образом, чтобы избежать чрезмерного накопления инертных компонентов, которые могут присутствовать в указанном остаточном газе и/или указанных потоках, богатых метаном, на стадию получения синтез-газа может подаваться только часть указанного отходящего газа и/или указанных потоков, богатых метаном; а другая часть может использоваться для продувки и/или в качестве топлива.

Синтез синтез-газа в олефины (STO)

В еще одном варианте осуществления стадия синтеза представляет собой стадию синтеза синтез-газа в олефины (STO), которая включает секцию синтеза STO, в которой вначале осуществляют конверсию синтез-газа из стадии получения синтез-газа с получением неочищенного потока, богатого олефинами, после чего следует секция очистки, в которой осуществляют очистку указанного неочищенного потока олефинов с получением потока олефинового продукта.

На стадии синтеза STO также может осуществляться получение потока остаточного газа, который, как правило, содержит водород, диоксид углерода и монооксид углерода. Кроме того, в меньших количествах могут присутствовать дополнительные компоненты, такие как аргон, азот, метан, углеводороды с двумя и более атомами углерода.

На стадии синтеза STO также может осуществляться получение потока, богатого углеводородом, который, как правило, содержит метан и высшие углеводороды с двумя и более атомами углерода. Высшие углеводороды могут представлять собой как олефины, так и парафины. Кроме того, в меньших количествах могут присутствовать дополнительные компоненты, такие как водород, диоксид углерода, монооксид углерода, аргон, азот.

По меньшей мере, часть указанного остаточного газа и/или указанных потоков богатых углеводородом предназначен для подачи на стадию получения синтез-газа в дополнение к указанному третьему исходному потоку, содержащему углеводороды. Соответственным образом, чтобы избежать чрезмерного накопления инертных компонентов, которые могут присутствовать в указанном остаточном газе и/или указанных потоках, богатых углеводородами, на стадию получения синтез-газа может подаваться только часть указанного отходящего газа и/или указанных потоков, богатых углеводородами; а другая часть может использоваться для продувки и/или в качестве топлива.

Синтез синтез-газа в оксид этилена (STEtO)

В еще одном варианте осуществления стадия синтеза представляет собой стадию синтеза синтез-газа в оксид этилена (STEtO). Стадия STEtO включает секцию синтеза синтез-газа в олефин (STO), где вначале осуществляют конверсию синтез-газа в олефиновый продукт (в основном в этилен), после которой следует секция синтеза оксида этилена.

На стадии синтеза STO также может осуществляться получение потока остаточного газа, который, как правило, содержит водород, диоксид углерода и монооксид углерода. Кроме того, в меньших количествах могут присутствовать дополнительные компоненты, такие как аргон, азот, метан, углеводороды с двумя и более атомами углерода.

На стадии синтеза STO также может осуществляться получение потока, богатого углеводородом, который, как правило, содержит метан и высшие углеводороды с двумя и более атомами углерода. Высшие углеводороды могут представлять собой как олефины, так и парафины. Кроме того, в меньших количествах могут присутствовать дополнительные компоненты, такие как водород, диоксид углерода, монооксид углерода, аргон, азот.

По меньшей мере, часть указанного остаточного газа и/или указанных потоков богатых углеводородом предназначен для подачи на стадию получения синтез-газа в дополнение к указанному третьему исходному потоку, содержащему углеводороды. Соответственным образом, чтобы избежать чрезмерного накопления инертных компонентов, которые могут присутствовать в указанном остаточном газе и/или указанных потоках, богатых углеводородами, на стадию

получения синтез-газа может подаваться только часть указанного отходящего газа и/или указанных потоков, богатых углеводородами; а другая часть может использоваться для продувки и/или в качестве топлива.

В секции синтеза оксида этилена может использоваться, по меньшей мере, часть четвертого исходного потока (O_2). При синтезе оксида этилена в качестве побочного продукта образуется большое количество CO_2 . Может осуществляться рециркуляция побочного продукта CO_2 , и он может использоваться, по меньшей мере, в качестве части первого исходного потока, который подают на стадию получения синтез-газа.

Комбинированное производство бензина и дизельного топлива

В еще одном варианте осуществления изобретения стадия синтеза может представлять собой комбинацию секции F-T и секций синтеза метанола в бензин (MTG), которые расположены параллельно, с общей подачей синтез-газа из стадии подачи синтез-газа. В секции F-T получают средние дистилляты (дизельное топливо/реактивное топливо/керосин и т.д.), а в секции MTG получают бензин с необходимым октановым числом. В этом варианте осуществления на стадии получения синтез-газа получают синтез-газ необходимого качества, который может использоваться как в секции синтеза F-T, так и в секции MTG, расположенных параллельно. По меньшей мере, часть рециркулируемого газа из стадии синтеза F-T и/или, по меньшей мере, часть потока СНГ из секции MTG и/или, по меньшей мере, часть потока продувки из секции синтеза MeOH может использоваться в качестве третьего исходного потока для стадии получения синтез-газа.

Электролизер

Установка может дополнительно включать электролизер, предусмотренный для конверсии воды или пара, по меньшей мере, в водородсодержащий поток и кислородсодержащий поток, при этом меньшей мере часть указанного водородсодержащего потока из электролизера подают на стадию получения синтез-газа в качестве указанного первого исходного потока, и/или причем, по меньшей мере, часть указанного кислородсодержащего потока из электролизера подают на стадию получения синтез-газа в качестве указанного четвертого

исходного потока. Электролизер может содержать один или более блоков электролиза, например, на основе электролиза твердых оксидов.

Таким образом, в одном предпочтительном варианте осуществления установка дополнительно включает электролизер, расположенный по ходу процесса перед стадией получения синтез-газа. В электролизере может осуществляться конверсия воды или пара, по меньшей мере, в водородсодержащий поток и кислородсодержащий поток.

По меньшей мере, часть водородсодержащего потока из электролизера подают на стадию получения синтез-газа в качестве указанного первого исходного потока. В качестве альтернативы или дополнительно, по меньшей мере, часть кислородсодержащего потока из электролизера подают на стадию получения синтез-газа в качестве указанного четвертого исходного потока. Это может эффективно использоваться в качестве источника первого и четвертого исходных потоков.

В предпочтительном аспекте весь водород в первом исходном потоке и весь кислород в четвертом исходном потоке получают с использованием электролиза. Таким образом, водород и кислород, необходимые для установки, производятся с использованием пара и электричества. Кроме того, если электричество производится только из возобновляемых источников, водород и кислород в первом и четвертом сырье, соответственно, производятся без использования ископаемого сырья или топлива.

Предпочтительно, получение воды или пара, которые подают в электролизер, может осуществляться в одном или более блоках или на одной или более стадий в указанной установке.

Электролизер может использоваться в комбинации с любым из описанных в настоящем документе вариантов осуществления.

Дополнительные аспекты

При необходимости, установка может включать шестой исходный поток, содержащий водород, который используют для получения потока синтез-газа по ходу процесса перед стадией синтеза. Такой шестой исходный поток может иметь тот же состав, что и первый исходный поток, содержащий водород, это означает,

что большую часть этого потока может составлять водород, то есть водород составляет более 75%, например, более 85%, предпочтительно более 90%, более предпочтительно более 95%, еще более предпочтительно более 99% этого исходного потока.

Шестой исходный поток может использоваться для регулирования состава синтез-газа (например, для регулирования отношения H_2/CO), при необходимости. В предпочтительном аспекте, по меньшей мере, часть водородсодержащего потока из электролизера подают в поток синтез-газа по ходу процесса перед стадией синтеза в качестве шестого исходного потока, содержащего водород. Этим обеспечиваются дополнительные возможности для системы, для которой не требуется подача дополнительных количеств газа извне установки, и это позволяет полностью регулировать состав газа по ходу процесса перед стадией синтеза.

Состав синтез-газа из стадии синтез-газа может регулироваться другими способами. Например, между указанной стадией получения синтез-газа и указанной стадией синтеза установка может дополнительно включать секцию удаления водорода 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 исходного потока на стадию получения синтез-газа. Блоки удаления водорода могут представлять собой, помимо прочего, блоки адсорбции при переменном давлении (АПД) или мембранные блоки.

Кроме того, между указанной стадией получения синтез-газа и указанной стадией синтеза установка может дополнительно включать секцию удаления диоксида углерода для 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 исходного потока на стадию получения синтез-газа. Блоки удаления диоксида углерода могут представлять собой, помимо прочего, блоки аминовой очистки или мембранные блоки.

Поток отходящего газа может подвергаться обработке для удаления одного или более компонентов или для изменения химических свойств одного или более компонентов перед подачей на стадию синтез-газа. Отходящий газ, например, остаточный газ синтеза F-T, может содержать олефины. Олефины увеличивают риск нагарообразования и/или металлического запыливания при высоких температурах. Следовательно, установка может дополнительно включать гидрогенизатор, в который подают поток рециркуляции остаточного газа синтеза Фишера-Тропша. Гидрогенизатор предназначен для гидрогенизации третьего исходного потока перед подачей на стадию получения синтез-газа. Таким образом, перед подачей на стадию получения синтез-газа олефины могут эффективно превращаться в насыщенные углеводороды.

Поток отходящего газа или часть потока отходящего газа, которые не рециркулируют на стадию получения синтез-газа или которые используют для других целей, могут использоваться для получения дополнительных количеств синтез-газа в отдельном генераторе синтез-газа. В таком генераторе синтез-газа могут использоваться технологии, известные специалистам, например, АТР, паровой риформинг (SMR) и/или адиабатический предварительный риформинг, тем не менее, известны и другие технологии. Такой дополнительный синтез-газ предназначен для подачи на стадию синтеза. В качестве примера, может осуществляться конверсия остаточного газ из стадии синтеза Фишера-Тропша с получением дополнительного синтез-газа с использованием известных специалистам способов, таких как гидрогенизация с последующей конверсией водяного газа и автотермический риформинг.

Способ

Настоящее изобретение относится к способу получения потока продукта, включающему следующие этапы:

- предоставление установки (X), включающей:
 - a. стадию (A) получения синтез-газа, включающую секцию (I) автотермического риформинга (АТР), и;
 - b. стадию (B) синтеза;

при этом указанная установка включает:

- первый исходный поток (1), содержащий водород, который подают на стадию получения синтез-газа;
- второй исходный поток (2), содержащий диоксид углерода, который подают на стадию получения синтез-газа;
- третий исходный поток (3), содержащий углеводороды, который подают на стадию получения синтез-газа по ходу процесса перед указанной секцией АТР; и
- четвертый исходный поток (4), содержащий кислород, который подают в секцию АТР;

причем на указанной стадии (А) получения синтез-газа осуществляют получение потока (100) синтез-газа и подачу указанного потока (100) синтез-газа на стадию (В) синтеза;

- подачу первого исходного потока (1), содержащего водород, на стадию получения синтез-газа;
- подачу второго исходного потока (2), содержащего диоксид углерода, на стадию получения синтез-газа;
- подачу третьего исходного потока (3), содержащего углеводороды, на стадию получения синтез-газа по ходу процесса перед указанной секцией АТР;
- подачу четвертого исходного потока (4), содержащего кислород, в секцию АТР;
- получение потока (100) синтез-газа на указанной стадии (А) получения синтез-газа, по меньшей мере, из указанных первого, второго, третьего и четвертого исходных потоков и подачу указанного потока (100) синтез-газа на стадию (В) синтеза;
- конверсию указанного потока (100) синтез-газа, по меньшей мере, в поток (500) продукта и поток (3b) углеводородсодержащего отходящего газа, на указанной стадии (В) синтеза; а также
- при необходимости, подачу, по меньшей мере, части указанного потока (3b) углеводородсодержащего отходящего газа на стадию (I) получения синтез-газа в дополнение к указанному третьему исходному

потoku (3), содержащему углеводороды, по ходу процесса перед указанной секцией АТР;

причем отношение количества молей углерода в третьем исходном потоке, содержащем углеводороды, при нахождении за пределами установки, к количеству молей углерода в CO_2 во втором исходном потоке составляет менее 0,5.

Все вышеприведенные аспекты, относящиеся к установке, в равной степени применимы к способу, в котором используют указанную установку. Термин «исходный поток» в контексте способа по изобретению относится к подаче потока указанного газа на соответствующую стадию, в реактор или в соответствующий блок. В частности, выделяются следующие аспекты, имеющие особое значение для способа по изобретению:

- способ может включать дополнительный этап подачи, по меньшей мере, части указанного углеводородсодержащего отходящего газа на стадию получения синтез-газа в дополнение к указанному третьему исходному потоку, содержащему углеводороды;
- стадия синтеза может представлять собой стадию синтеза Фишера-Тропша (F-T) для конверсии указанного потока синтез-газа, по меньшей мере, в поток углеводородного продукта и поток углеводородсодержащего отходящего газа в виде потока остаточного газа синтеза Фишера-Тропша;
- по ходу реакции перед стадией синтез-газа может быть расположен электролизер, и способ может дополнительно включать конверсию воды или пара, по меньшей мере, в водородсодержащий поток и кислородсодержащий поток. Способ может дополнительно включать следующие этапы: подачу, по меньшей мере, части указанного водородсодержащего потока из электролизера на стадию получения синтез-газа в качестве указанного первого исходного потока, содержащего водород и/или подачу, по меньшей мере, части указанного кислородсодержащего потока из электролизера на стадию получения синтез-газа в качестве указанного четвертого исходного потока, содержащего кислород. Способ может дополнительно

включать получение воды или пара, которые подают в электролизер, в виде конденсата, полученного в одном или более блоках или на одной или более стадий в указанной углеводородной установке;

- отношение количества молей углерода в третьем исходном потоке, содержащем углеводороды, при нахождении за пределами установки, к количеству молей углерода в CO_2 во втором исходном потоке составляет менее 0,3, предпочтительно менее 0,25, более предпочтительно менее 0,20 или даже менее 0,10;
- отношение водород/монооксид углерода в потоке синтез-газа на входе на указанную стадию синтеза находится в диапазоне 1,00 - 4,00; предпочтительно 1,50 - 3,00, более предпочтительно 1,50 - 2,10;
- отношение $\text{H}_2:\text{CO}_2$ на входе в установку составляет 1,0 - 9,0, предпочтительно 2,5 - 8,0, более предпочтительно 3,0 - 7,0;
- стадия синтеза представляет собой стадию синтеза F-T, а отношение $\text{H}_2:\text{CO}_2$ на входе в установку находится в диапазоне 3,0 - 7,0 или более предпочтительно 3,0 - 6,0 и наиболее предпочтительно 3,0 - 5,0;
- стадия (А) получения синтез-газа состоит из указанной секции (I) автотермического риформинга (АТР), и причем первый, второй, третий и четвертый исходные потоки подают в указанную секцию АТР;
- стадия получения синтез-газа дополнительно включает секцию (II) метанации, расположенную по ходу процесса перед секцией (I) АТР; причем часть или весь первый исходный поток подают в секцию метанации; часть или весь второй исходный поток подают в секцию метанации; и причем часть или весь третий исходный поток подают на стадию получения синтез-газа; по ходу процесса перед указанной секцией метанации или между указанной секцией метанации и указанной секцией АТР;
- стадия получения синтез-газа дополнительно включает секцию (III) обратной конверсии водяного газа (ОКВГ), расположенную по ходу процесса перед секцией (I) АТР; причем часть или весь первый

исходный поток (1d) подают в секцию ОКВГ; часть или весь второй исходный поток подают в секцию ОКВГ; и причем часть или весь третий исходный поток подают на стадию получения синтез-газа между указанной секцией (III) ОКВГ и указанной секцией АТР;

- стадия (А) получения синтез-газа включает секцию (III) обратной конверсии водяного газа (ОКВГ), расположенную параллельно указанной секции (I) АТР; причем, по меньшей мере, часть первого исходного потока и, по меньшей мере, часть второго исходного потока подают в секцию ОКВГ, а в указанной секции ОКВГ осуществляют конверсию указанной, по меньшей мере, части первого исходного потока и, по меньшей мере, части второго исходного потока в первый поток синтез-газа; причем третий исходный поток, содержащий углеводороды, и четвертый исходный поток, содержащий кислород, подают в секцию (I) АТР; причем указанная секция (I) АТР предусмотрена для конверсии указанного третьего исходного потока, содержащего углеводороды, и указанного четвертого исходного потока, содержащего кислород, во второй поток синтез-газа, причем первый поток синтез-газа из секции (III) ОКВГ может быть объединен со вторым потоком синтез-газа из секции (I) АТР; и объединенный поток синтез-газа предназначен для подачи на стадию синтеза.

Подробное описание чертежей

На Фиг. 1 приведено схематичное изображение первого варианта осуществления установки.

А стадия получения синтез-газа

В стадия синтеза

1 первый исходный поток (содержащий водород), который подают на стадию получения синтез-газа

2 второй исходный поток (содержащий диоксид углерода), который подают на стадию получения синтез-газа

- 3 третий исходный поток (водород, который не содержится во внутренних потоках и подают извне установки), который подают на стадию получения синтез-газа
- 4 четвертый исходный поток (содержащий кислород), который подают на стадию получения синтез-газа
- 100 конечный синтез-газ, полученный на стадии получения синтез-газа
- 500 продукт, полученный на стадии синтеза

На Фиг. 1а приведено схематичное изображение первого варианта осуществления установки, в которой углеводородное сырье может поступать как из внешних источников, так и из стадии синтеза, например, может присутствовать несколько углеводородных потоков, которые подают из стадии синтеза, например, три углеводородных потока из стадии синтеза. Номера позиций означают те же элементы, что и на Фиг. 1, плюс:

- 3а часть третьего исходного потока из внешнего источника (например, внешний углеводородный поток, такой как природный газ), которую подают на стадию получения синтез-газа
- 3b часть третьего исходного потока, полученная на стадии синтеза (например, остаточный газ синтеза F-T), которую подают на стадию получения синтез-газа
- 3с еще одна часть третьего исходного потока, полученная на стадии синтеза (например, поток СУГ с этапа синтеза F-T), которую подают на стадию получения синтез-газа
- 3d еще одна часть третьего исходного потока, полученная на стадии синтеза (например, поток бензиновой фракции с этапа синтеза F-T), которую подают на стадию получения синтез-газа

На Фигуре 2 приведено схематичное изображение другого варианта осуществления установки, в которой стадия получения синтез-газа включает секцию предварительного риформинга (Ia) и секцию (I) АТР, где пятым исходным потоком (5) является пар. Номера позиций означают те же элементы, что и на Фиг. 1 и 1а, плюс:

(Ia) секция предварительного риформинга

(I) секция АТР

1a часть первого исходного потока, которую подают в секцию предварительного риформинга

1b часть первого исходного потока, которую подают в секцию АТР

5 пятый исходный поток (пар)

10 углеводород, прошедший предварительный риформинг, который подают в секцию АТР

На Фиг. 3 приведено схематичное изображение еще одного варианта осуществления установки, в которой стадия получения синтез-газа включает секцию (II) метанации и секцию (I) АТР. Выходящий поток из секции (II) метанации подают в секцию (I) АТР. Номера позиций означают те же элементы, что и на предыдущих фигурах, плюс:

(II) секция метанации

30 выходящий поток из секции метанации, который подают в секцию АТР

На Фиг. 3a показан вариант схемы, описанной на Фиг. 3. В этом варианте осуществления установки осуществляют обработку углеводородных исходных потоков в секции предварительного риформинга (Ia) перед подачей в секцию (II) метанации, за которой следует секция (I) АТР. В секцию предварительного риформинга подают пятый исходный поток (5). Номера позиций означают те же элементы, что и на предыдущих фигурах, плюс:

20 углеводород, прошедший предварительный риформинг, который подают в секцию метанации

На Фиг. 3b показан вариант схемы, описанной на Фиг. 3a. Это вариант осуществления установки, в которой часть пара (5a) подают в секцию предварительного риформинга, а другую часть пара (5b) подают в секцию метанации. Номера позиций означают те же элементы, что и на предыдущих фигурах, плюс:

5a часть пятого исходного потока, которую подают в секцию предварительного риформинга

5b часть пятого исходного потока, которую подают в секцию метанации

На Фиг. 4 приведено схематичное изображение еще одного варианта осуществления установки, в которой стадия получения синтез-газа включает секцию (III) ОКВГ и секцию (I) АТР. Номера позиций означают те же элементы, что и на предыдущих фигурах, плюс:

(III) секция ОКВГ

1d часть первого исходного потока, которую подают в секцию ОКВГ

40 поток синтез-газа из секции (III) ОКВГ

На Фиг. 4a приведено схематичное изображение еще одного варианта осуществления установки, в которой стадия получения синтез-газа включает секцию (III) ОКВГ и секцию (I) АТР. В этой схеме секция (III) ОКВГ и секция (I) АТР расположены параллельно. Номера позиций означают те же элементы, что и на предыдущих фигурах, плюс:

50 поток синтез-газа из секции (I) АТР

На Фиг. 4b приведено схематичное изображение еще одного варианта осуществления установки, изображенного на Фиг. 4a. В схеме на Фиг. 4b поток синтез-газа 50 из секции (I) АТР предусмотрен для нагрева секции (III) ОКВГ. Выходящий поток из секции (I) АТР охлаждают за счет теплообмена с секцией ОКВГ, превращаясь в поток синтез-газа 60, а затем объединяют с потоком синтез-газа 40 из секции (III) ОКВГ.

60 охлажденный поток синтез-газа из секции (I) АТР, полученный после охлаждения в секции (III) ОКВГ

Фиг. 4c соответствует Фиг. 4a, где вместо секции (III) ОКВГ присутствует стадия (II) метанации.

На Фиг. 5 приведено схематичное изображение еще одного варианта осуществления установки, в которой между стадией (A) получения синтез-газа и стадией (B) синтеза присутствует стадия извлечения компонентов (C), т.е.

рециркуляция водорода или большего количества CO_2 . Номера позиций означают те же элементы, что и на предыдущих фигурах, плюс:

- C стадия извлечения компонентов
- 150 рециркулируемый газ из стадии извлечения компонентов
- 200 синтез-газ из стадии извлечения компонентов

ПРИМЕРЫ

Производят сравнение различных стадий получения синтез-газа, исходя из их эффективности использования углеродного сырья и энергии. В последние годы производится сравнение выбросов CO_2 на таких стадиях получения синтез-газа с целью минимизации воздействия на окружающую среду.

Обычно, на стадии (A) получения синтез-газа используют в основном исходные потоки на углеводородной основе. В Таблице 1 показаны типичные значения вышеупомянутых характерных признаков для таких стадий получения синтез-газа, которые включают секцию (I) автотермического риформинга (АТР).

В варианте С1 приведены значения для традиционной стадии получения синтез-газа на углеводородной основе (А) без исходного потока CO_2 . В варианте С2 вместе с углеводородным исходным потоком используют исходные потоки H_2 и CO_2 . Количество углеводородного исходного потока все еще выше, чем количество исходного потока CO_2 . В варианте С3 используют большие количества исходных потоков CO_2 и H_2 , так что потребление CO_2 превышает потребление углеводородного исходного потока.

Таблица 1

Параметры	Единица	С1	С2	С3
Содержание H_2 в первом исходном потоке (1)	моль%	Не применимо	99,0	99,0
Содержание CO_2 во втором исходном потоке (2)	моль%	Не применимо	99,9	99,9
Отношение первый исходный поток (1)/второй исходный поток (2)	-	Не применимо	2,97	2,97
Отношение внешний третий исходный поток (3а)/второй исходный поток (2)	-	Не применимо	1,34	0,39
Отношение четвертый исходный поток (4)/первый исходный поток (1)	-	Не применимо	0,38	0,22
Отношение пятый исходный поток (5)/первый исходный поток (1)	-	Не применимо	0,31	0,12

Отношение H_2/CO в продукте синтез-газе (100)	-	1,91	2,08	1,97
Отношение CO в продукте синтез-газе(100)/общее количество C в исходных потоках (внешних и внутренних)	%	77,11	74,46	71,80
Относительный выброс CO_2 на стадии получения синтез-газ (А)/1000 н.м. ³ (H_2+CO) продукта	%	100,00	61,42	28,31

Как видно, выброс CO_2 улучшается при потреблении более высоких количеств CO_2 в исходном потоке. Тем не менее, до некоторой степени снижается конверсия.

Эта проблема может быть решена путем использования секции (II) метанации в дополнение к секции (I) АТР на стадии (А) получения синтез-газа. В Таблице 2 приведены основные параметры для стадии (А) получения синтез-газа, при этом стадия получения синтез-газа состоит из секции (II) метанации, за которой следует секция (I) АТР. Синтез-газ, полученный на стадии (А) получения синтез-газа, подают на стадию (В) синтеза, включающую секцию синтеза Фишера-Тропша и секцию обработки продукта. Некоторые из рециркуляционных потоков из стадии (В) синтеза используют внутри установки на стадии (А) получения синтез-газа.

Таблица 2

Параметры	Единица	C4	C5	C6
H_2 содержание в первом исходном потоке (1)	моль%	99.0	99.0	99.0
CO_2 содержание во втором исходном потоке (2)	моль%	99.9	99.9	99.9
Отношение первый исходный поток (1)/второй исходный поток (2)	-	4.95	4.51	4.01
Отношение внешний третий исходный поток (3а)/второй исходный поток (2)	-	0.28	0.14	0.06
Отношение четвертый исходный поток (4)/первый исходный поток (1)	-	0.17	0.16	0.16
Отношение пятый исходный поток (5)/первый исходный поток (1)	-	0.03	0.03	0.04
Отношение H_2/CO в продукте синтез-газе (100)	-	2.41	2.18	1.95
Отношение CO в продукте синтез-газе(100)/общее количество C в исходных потоках (внешних и внутренних)	%	80.80	80.60	79.68
Относительный выброс CO_2 на стадии получения синтез-газ (А)/1000 н.м. ³ (H_2+CO) продукта	%	0.00	0.00	0.00

В этой концепции не происходит сжигания углеводородов и выбросов CO_2 .

Удельное чистое потребление энергии на стадии получения синтез-газа оценивается на основе 1 н.м.³ (H₂ + CO) в потоке продукта. В Таблицах 1 и 2 приведена оценка относительных выбросов CO₂ в сравнении с выбросами CO₂ в варианте С1, которые взяты за основу.

Настоящим изобретением предоставляются перечисленные ниже аспекты.

Аспект 1. Установка, включающая:

- a. стадию получения синтез-газа, включающую секцию автотермического риформинга (АТР), и
- b. стадию синтеза;

при этом указанная установка включает:

- первый исходный поток, содержащий водород, который подают на стадию получения синтез-газа;
- второй исходный поток, содержащий диоксид углерода, который подают на стадию получения синтез-газа;
- третий исходный поток, содержащий углеводороды, который подают на стадию получения синтез-газа по ходу процесса перед указанной секцией АТР; и
- четвертый исходный поток, содержащий кислород, который подают в секцию АТР;

причем указанная стадия получения синтез-газа предусмотрена для получения потока синтез-газа и подачи указанного потока синтез-газа на стадию синтеза.

Аспект 2. Установка согласно аспекту 1, отличающаяся тем, что третий исходный поток, содержащий углеводороды, подают на стадию получения синтез-газа непосредственно по ходу процесса перед указанной секцией АТР.

Аспект 3. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, отличающаяся тем, что поток синтез-газа подают непосредственно из стадии получения синтез-газа на стадию синтеза.

Аспект 4. Установка согласно любому из аспектов 1 - 2, отличающаяся тем, что она включает секцию последующей конверсии, расположенную между

указанной стадией получения синтез-газа и указанной стадией синтеза, и подачу исходного потока CO_2 в указанную секцию последующей конверсии, предусмотренную для смешения с потоком синтез-газа между стадией получения синтез-газа и секцией последующей конверсии.

Аспект 5. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, дополнительно включающая подачу пятого исходного потока пара на стадию получения синтез-газа.

Аспект 6. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, отличающаяся тем, что стадия получения синтез-газа состоит из указанной секции автотермического риформинга (АТР), и причем первый, второй, третий и четвертый исходные потоки подают в указанную секцию АТР.

Аспект 7. Установка согласно любому из аспектов 1 - 5, отличающаяся тем, что стадия получения синтез-газа дополнительно включает секцию метанации, расположенную по ходу процесса перед секцией АТР; причем часть или весь первый исходный поток подают в секцию метанации; часть или весь второй исходный поток подают в секцию метанации; и при этом часть или весь третий исходный поток подают на стадию получения синтез-газа по ходу процесса перед указанной секцией метанации и/или между указанной секцией метанации и указанной секцией АТР.

Аспект 8. Установка согласно аспекту 7, отличающаяся тем, что секция метанации включает один или более блоков метанации, например, три или более блоков метанации.

Аспект 9. Установка согласно аспекту 8, отличающаяся тем, что в секции метанации части первого исходного потока, содержащего водород, подают по отдельности в разные блоки метанации; или весь первый исходный поток, содержащий водород, подают совместно в блок метанации, расположенный наиболее удаленно вверх по потоку в секции метанации.

Аспект 10. Установка согласно любому из аспектов 8 - 9, отличающаяся тем, что в секции метанации части второго исходного потока, содержащего диоксид углерода, подают по отдельности в разные блоки метанации; или весь второй исходный поток, содержащий диоксид углерода, подают совместно в блок

метанаии, расположенный наиболее удаленно вверх по потоку в секции метанаии.

Аспект 11. Установка согласно любому из аспектов 8 - 10, отличающаяся тем, что в секции метанаии части третьего исходного потока, содержащего углеводороды, подают по отдельности в разные блоки метанаии; или весь третий исходный поток, содержащий углеводороды, подают совместно в один блок метанаии в секции метанаии.

Аспект 12. Установка согласно любому из аспектов 8 - 11, отличающаяся тем, что часть выходящего потока из одного блока метанаии охлаждают и рециркулируют на вход указанного блока метанаии и/или на вход любого дополнительного блока метанаии, расположенному по ходу процесса перед указанным одним блоком метанаии.

Аспект 13. Установка согласно любому из аспектов 1 - 5 и 7 - 12, отличающаяся тем, что стадия получения синтез-газа дополнительно включает секцию обратной конверсии водяного газа (ОКВГ), расположенную по ходу процесса перед секцией АТР, причем часть или весь первый исходный поток подают в секцию ОКВГ; часть или весь второй исходный поток подают в секцию ОКВГ; и причем часть или весь третий исходный поток подают на стадию получения синтез-газа между указанной секцией (III) ОКВГ и указанной секцией АТР.

Аспект 14. Установка согласно аспекту 13, отличающаяся тем, что секция ОКВГ включает два или более блоков ОКВГ, например, три или более блоков ОКВГ.

Аспект 15. Установка согласно аспекту 14, отличающаяся тем, что в секции ОКВГ части первого исходного потока, содержащего водород, подают по отдельности в разные блоки ОКВГ; или весь первый исходный поток, содержащий водород, подают в блок ОКВГ, расположенный наиболее удаленно вверх по потоку в секции ОКВГ.

Аспект 16. Установка согласно любому из аспектов 14 - 15, отличающаяся тем, что в секции ОКВГ части второго исходного потока, содержащего диоксид углерода, подают по отдельности в разные блоки ОКВГ; или весь второй исходный

поток, содержащий диоксид углерода, подают в блок ОКВГ, расположенный наиболее удаленно вверх по потоку в секции ОКВГ.

Аспект 17. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, отличающаяся тем, что отношение водород/монооксид углерода в потоке синтез-газа на входе на указанную стадию синтеза находится в диапазоне 1,00 - 4,00; предпочтительно 1,50 - 3,00, более предпочтительно 1,50 - 2,10.

Аспект 18. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, отличающаяся тем, что модуль, как определено выше, для потока синтез-газа на выходе из указанной стадии получения синтез-газа находится в диапазоне 1,50 - 2,50; предпочтительно 1,80 - 2,30, более предпочтительно 1,90 - 2,20.

Аспект 19. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, отличающаяся тем, что отношение $H_2:CO_2$ на входе в установку составляет 1,0 - 9,0, предпочтительно 2,5 - 8,0, более предпочтительно 3,0 - 7,0.

Аспект 20. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, отличающаяся тем, что стадия синтеза представляет собой стадию синтеза Фишера-Тропша (F-T), а отношение $H_2:CO_2$ на входе в установку находится в диапазоне 3,0 - 7,0, более предпочтительно 3,0 - 6,0, наиболее предпочтительно 3,0 - 5,0.

Аспект 21. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, отличающаяся тем, что первый исходный поток состоит главным образом из водорода, то есть более 75%, например, более 85%, предпочтительно более 90%, более предпочтительно более 95%, еще более предпочтительно более 99% первого исходного потока составляет водород.

Аспект 22. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, отличающаяся тем, что второй исходный поток состоит главным образом из диоксида углерода, то есть более 75%, например, более 85%, предпочтительно более 90%, более предпочтительно более 95%, еще более предпочтительно более 99% второго исходного потока составляет диоксид углерода.

Аспект 23. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, отличающаяся тем, что указанный третий исходный поток содержит один или более углеводородов, выбранных из метана, этана, пропана или бутана.

Аспект 24. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, отличающаяся тем, что указанный третий исходный поток, содержащий углеводороды, представляет собой исходный поток природного газа.

Аспект 25. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, отличающаяся тем, что указанный третий исходный поток содержит CO_2 и/или CO , и/или H_2 .

Аспект 26. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, отличающаяся тем, что четвертый исходный поток состоит главным образом из кислорода, то есть более 75%, например, более 90% или 95%, например, более 99% четвертого исходного потока составляет кислород.

Аспект 27. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, отличающаяся тем, что четвертый исходный поток дополнительно содержит пар.

Аспект 28. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, отличающаяся тем, что стадия синтеза предусмотрена для конверсии указанного потока синтез-газа, с получением, по меньшей мере, потока продукта и, при необходимости, потока углеводородсодержащего отходящего газа.

Аспект 29. Установка согласно аспекту 28, отличающаяся тем, что, по меньшей мере, часть указанного углеводородсодержащего отходящего газа подают на стадию получения синтез-газа в дополнение к указанному третьему исходному потоку, содержащему углеводороды.

Аспект 30. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, отличающаяся тем, что стадия синтеза представляет собой стадию синтеза Фишера-Тропша (F-T), предусмотренную для конверсии указанного потока синтез-газа, по меньшей мере, в поток углеводородного продукта и поток углеводородсодержащего отходящего газа в виде потока остаточного газа синтеза Фишера-Тропша.

Аспект 31. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, отличающаяся тем, что стадия синтеза представляет собой стадию синтеза Фишера-Тропша (F-T), предусмотренную для конверсии указанного потока синтез-газа в, по меньшей мере, поток углеводородного продукта, который представляет собой поток дизельного топлива; и поток продукта СНГ и/или бензиновой

фракции, и причем, по меньшей мере, часть указанного потока продукта СНГ и/или бензиновой фракции подают на стадию получения синтез-газа в дополнение к указанному третьему исходному потоку, содержащему углеводороды.

Аспект 32. Установка по любому из аспектов 1 - 31, отличающаяся тем, что стадия синтеза включает, по меньшей мере, одну стадию синтеза метанола, предусмотренную для получения, по меньшей мере, потока продукта метанола.

Аспект 33. Установка согласно аспекту 32, отличающаяся тем, что стадия синтеза дополнительно включает стадию синтеза метанола в бензин (MTG), предусмотренную для получения потока продукта метанола из стадии синтеза метанола и его конверсии в, по меньшей мере, поток бензина и поток продукта СНГ, и причем, при необходимости, часть указанного потока продукта СНГ подают на стадию получения синтез-газа в дополнение к указанному третьему исходному потоку, содержащему углеводороды.

Аспект 34. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, отличающаяся тем, что в случае, когда третий исходный поток представляет собой поток продукта СНГ и/или бензиновой фракции или поток природного газа, указанная установка дополнительно включает секцию предварительного риформинга, расположенную в третьем исходном потоке по ходу процесса перед стадией получения синтез-газа.

Аспект 35. Установка согласно аспекту 34, отличающаяся тем, что поток углеводородного продукта представляет собой поток продукта СНГ и/или бензиновой фракции из стадии F-T, и причем указанный поток продукта СНГ и/или бензиновой фракции перед подачей на стадию получения синтез-газа проходит через указанную секцию предварительного риформинга.

Аспект 36. Установка согласно любому из аспектов 34 - 35, отличающаяся тем, что выходящий газ из секции АТР предусмотрен для нагрева секции предварительного риформинга.

Аспект 37. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, дополнительно включающая электролизер, предусмотренный для конверсии воды или пара, по меньшей мере, в водородсодержащий поток и кислородсодержащий поток, и причем, по меньшей мере, часть указанного водородсодержащего потока из электролизера подают на стадию получения синтез-газа в качестве указанного

первого исходного потока, и/или причем, по меньшей мере, часть указанного кислородсодержащего потока из электролизера подают на стадию получения синтез-газа в качестве указанного четвертого исходного потока.

Аспект 38. Установка согласно аспекту 37, отличающаяся тем, что воду или пар, подаваемые в электролизер, получают в одном или более блоках или стадий в указанной установке.

Аспект 39. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, включающая шестой исходный поток водорода в поток синтез-газа, по ходу процесса перед стадией синтеза.

Аспект 40. Установка согласно аспекту 39, отличающаяся тем, что, по меньшей мере, часть водородсодержащего потока из электролизера подают в поток синтез-газа, по ходу процесса перед стадией синтеза в качестве шестого исходного потока водорода.

Аспект 41. Установка согласно любому из аспектов 31 - 40, отличающаяся тем, что в случае, когда третий исходный поток представляет собой поток отходящего газа, указанная установка дополнительно включает гидрогенизатор, предусмотренный для гидрогенизации третьего исходного потока перед поступлением указанного третьего потока на стадию получения синтез-газа.

Аспект 42. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, дополнительно включающая секцию удаления водорода, расположенную между указанной стадией получения синтез-газа и указанной стадией синтеза, и предусмотренную для удаления, по меньшей мере, части водорода из потока синтез-газа.

Аспект 43. Установка согласно аспекту 42, отличающаяся тем, что, по меньшей мере, часть водорода, удаленного из потока синтез-газа в указанной секции удаления водорода, сжимают и подают в качестве части указанного первого исходного потока на стадию получения синтез-газа.

Аспект 44. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, дополнительно включающая между указанной стадией получения синтез-газа и указанной стадией синтеза секцию удаления диоксида углерода, предусмотренную для удаления, по меньшей мере, части диоксида углерода из потока синтез-газа.

Аспект 45. Установка согласно аспекту 44, отличающаяся тем, что, по меньшей мере, часть диоксида углерода, удаленного из потока синтез-газа в указанной секции удаления диоксида углерода, сжимают и подают в качестве части указанного второго исходного потока на стадию получения синтез-газа.

Аспект 46. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, отличающаяся тем, что отношение количества молей углерода в третьем исходном потоке, содержащем углеводороды, при нахождении за пределами установки, к количеству молей углерода в CO_2 во втором исходном потоке составляет менее 0,3, предпочтительно менее 0,25, более предпочтительно менее 0,2 или даже менее 0,1.

Аспект 47. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, отличающаяся тем, что стадия получения синтез-газа дополнительно включает секцию обратной конверсии водяного газа (ОКВГ) и секцию метанации; и при этом секция обратной конверсии водяного газа (ОКВГ) расположена по ходу процесса перед секцией метанации, а секция метанации расположена по ходу процесса перед секцией АТР.

Аспект 48. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, отличающаяся тем, что

- стадия (А) получения синтез-газа включает секцию (II) метанации, расположенную параллельно указанной секции (I) АТР;
- причем, по меньшей мере, часть первого исходного потока (1) и, по меньшей мере, часть второго исходного потока (2) предназначены для подачи в секцию (II) метанации, и указанная секция (II) метанации предусмотрена для конверсии указанной, по меньшей мере, части первого исходного потока (1) и, по меньшей мере, части второго исходного потока (2) в первый поток (40) синтез-газа.
- причем третий исходный поток (3), содержащий углеводороды, и четвертый исходный поток (4), содержащий кислород, предназначены для подачи в секцию (I) АТР; и причем указанная секция (I) АТР предусмотрена для конверсии указанного третьего исходного потока (3), содержащего углеводороды, и указанного четвертого исходного потока (4), содержащего кислород во второй поток (50) синтез-газа,

- причем первый поток (40) синтез-газа из секции (II) метанаии предназначен для объединения со вторым потоком (50) синтез-газа из секции (I) АТР; и объединенный поток (100) синтез-газа предназначен для подачи на стадию (B) синтеза.

Аспект 49. Установка согласно любому из предшествующих аспектов, отличающаяся тем, что

- стадия (A) получения синтез-газа включает секцию (III) обратной конверсии водяного газа (ОКВГ), расположенную параллельно указанной секции (I) АТР;
- причем, по меньшей мере, часть первого исходного потока (1) и, по меньшей мере, часть второго исходного потока (2) предназначены для подачи в секцию (III) ОКВГ, и указанная секция (III) ОКВГ предусмотрена для конверсии указанной, по меньшей мере, части первого исходного потока (1) и, по меньшей мере, части второго исходного потока (2) в первый поток (40) синтез-газа;
- причем третий исходный поток (3), содержащий углеводороды, и четвертый исходный поток (4), содержащий кислород, предназначены для подачи в секцию (I) АТР; и причем указанная секция (I) АТР предусмотрена для конверсии указанного третьего исходного потока (3), содержащего углеводороды, и указанного четвертого исходного потока (4), содержащего кислород, во второй поток (50) синтез-газа;
- причем первый поток (40) синтез-газа из секции (III) ОКВГ предназначен для объединения со вторым потоком (50) синтез-газа из секции (I) АТР; и объединенный поток (100) синтез-газа предназначен для подачи на стадию (B) синтеза.

Аспект 50. Установка согласно аспекту 48 или 49, отличающаяся тем, что перед объединением первого и второго потоков синтез-газа второй поток (50) синтез-газа из секции (I) АТР предназначены для предоставления, по меньшей мере, части энергии, необходимой для эндотермической реакции в секции (III) ОКВГ.

Аспект 51. Способ получения потока продукта, включающий следующие этапы:

- предоставление установки согласно любому из предшествующих аспектов;
- подачу первого исходного потока, содержащего водород, на стадию получения синтез-газа;
- подачу второго исходного потока, содержащего диоксид углерода, на стадию получения синтез-газа;
- подачу третьего исходного потока, содержащего углеводороды, на стадию получения синтез-газа, по ходу процесса перед указанной секцией АТР;
- подачу четвертого исходного потока, содержащего кислород, в секцию АТР;
- получение потока (100) синтез-газа на указанной стадии (А) получения синтез-газа, по меньшей мере, из указанных первого, второго, третьего и четвертого исходных потоков и подачу указанного потока (100) синтез-газа на стадию (В) синтеза;
- конверсию указанного потока (100) синтез-газа, по меньшей мере, в поток (500) продукта и поток (3b) углеводородсодержащего отходящего газа на указанной стадии (В) синтеза; и
- при необходимости, подачу, по меньшей мере, части указанного потока (3b) углеводородсодержащего отходящего газа на стадию (I) получения синтез-газа в дополнение к указанному третьему исходному потоку (3), содержащему углеводороды, по ходу процесса перед указанной секцией АТР.

Аспект 52. Способ согласно аспекту 51, в соответствии с которым стадия синтеза представляет собой стадию синтеза Фишера-Тропша (F-T), предусмотренную для конверсии указанного потока синтез-газа, по меньшей мере, в поток углеводородного продукта и поток углеводородсодержащего отходящего газа в виде потока остаточного газа синтеза Фишера-Тропша;

Аспект 53. Способ согласно любому из аспектов 51 - 52, отличающийся тем, что содержание метана в синтез-газе, подаваемом на стадию синтеза, составляет менее 5%, например, менее 3% или даже менее 2%.

Настоящее изобретение описывается со ссылкой на несколько признаков, аспектов и вариантов осуществления. Специалист сможет комбинировать такие признаки, аспекты и варианты осуществления в пределах объема настоящего изобретения, не отклоняясь от общего смысла и объема настоящего изобретения в соответствии с определением в формуле изобретения.

Формула изобретения

1. Способ получения потока продукта, включающий следующие этапы:
 - предоставление установки (X), включающей:
 - a. стадию (A) получения синтез-газа, включающую секцию (I) автотермического риформинга (АТР), и
 - b. стадию (B) синтеза;
- при этом указанная установка включает:
- первый исходный поток (1), содержащий водород, который подают на стадию получения синтез-газа;
 - второй исходный поток (2), содержащий диоксид углерода, который подают на стадию получения синтез-газа;
 - третий исходный поток (3), содержащий углеводороды, который подают на стадию получения синтез-газа по ходу процесса перед указанной секцией АТР; и
 - четвертый исходный поток (4), содержащий кислород, который подают в секцию АТР;
- причем указанная стадия (A) получения синтез-газа предусмотрена для получения потока (100) синтез-газа и подачи указанного потока (100) синтез-газа на стадию (B) синтеза;
- подачу первого исходного потока (1), содержащего водород, на стадию получения синтез-газа;
 - подачу второго исходного потока (2), содержащего диоксид углерода, на стадию получения синтез-газа;
 - подачу третьего исходного потока (3), содержащего углеводороды, на стадию получения синтез-газа, по ходу процесса перед указанной секцией (I) АТР;
 - подачу четвертого исходного потока (4), содержащего кислород, в секцию АТР;

- получение потока (100) синтез-газа на указанной стадии (А) получения синтез-газа, по меньшей мере, из указанных первого, второго, третьего и четвертого исходных потоков, и
- подачу указанного потока (100) синтез-газа на стадию (В) синтеза;
- конверсию указанного потока (100) синтез-газа, по меньшей мере, в поток (500) продукта и поток (3b) углеводородсодержащего отходящего газа на указанной стадии (В) синтеза;
- причем отношение количества молей углерода в третьем исходном потоке, содержащем углеводороды, при нахождении за пределами установки, к количеству молей углерода в CO_2 во втором исходном потоке составляет менее 0,5.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что отношение количества молей углерода в третьем исходном потоке, содержащем углеводороды, при нахождении за пределами установки, к количеству молей углерода в CO_2 во втором исходном потоке составляет менее 0,3, предпочтительно менее 0,25 и более предпочтительно менее 0,20 или даже менее 0,10.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий этап подачи, по меньшей мере, части указанного потока (3b) углеводородсодержащего отходящего газа на стадию (А) получения синтез-газа в дополнение к указанному третьему исходному потоку (3), содержащему углеводороды; по ходу процесса перед указанной секцией (I) АТР.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что отношение водород/монооксид углерода в потоке синтез-газа на входе на указанную стадию синтеза находится в диапазоне 1,00 - 4,00; предпочтительно 1,50 - 3,00, более предпочтительно 1,50 - 2,10.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что отношение $\text{H}_2:\text{CO}_2$ на входе в установку составляет 1,0 - 9,0, предпочтительно 2,5 - 8,0, более предпочтительно 3,0 - 7,0.

6. Способ по п. 5, **отличающийся тем**, что стадия синтеза представляет собой стадию синтеза Фишера-Тропша (F-T), а отношение $\text{H}_2:\text{CO}_2$ на входе в

установку находится в диапазоне 3,0 - 7,0 или более предпочтительно 3,0 - 6,0 и наиболее предпочтительно 3,0 - 5,0.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что указанная стадия (А) получения синтез-газа состоит из указанной секции (I) автотермического риформинга (АТР), и причем первый (1), второй (2), третий (3) и четвертый (4) исходные потоки подают непосредственно в указанную секцию АТР.

8. Способ по любому из пп. 1 - 6, **отличающийся тем**, что стадия получения синтез-газа дополнительно включает секцию (II) метанаии, расположенную по ходу процесса перед секцией (I) АТР; причем часть или весь первый исходный поток подают в секцию метанаии; часть или весь второй исходный поток подают в секцию метанаии; и причем часть или весь третий исходный поток подают на стадию получения синтез-газа; по ходу процесса перед указанной секцией метанаии или между указанной секцией метанаии и указанной секцией АТР.

9. Способ по любому из пп. 1 - 6, **отличающийся тем**, что стадия получения синтез-газа дополнительно включает секцию (III) обратной конверсии водяного газа (ОКВГ), расположенную по ходу процесса перед секцией (I) АТР, причем часть или весь первый исходный поток (1d) подают в секцию ОКВГ; часть или весь второй исходный поток подают в секцию ОКВГ; и причем часть или весь третий исходный поток подают на стадию получения синтез-газа между указанной секцией (III) ОКВГ и указанной секцией АТР.

10. Способ по любому из пп. 1 - 6, **отличающийся тем**, что стадия (А) получения синтез-газа включает секцию (III) обратной конверсии водяного газа (ОКВГ), расположенную параллельно указанной секции (I) АТР;

- причем, по меньшей мере, часть первого исходного потока (1) и, по меньшей мере, часть второго исходного потока (2) предназначены для подачи в секцию (III) ОКВГ, и указанная секция (III) ОКВГ предусмотрена для конверсии указанной, по меньшей мере, части первого исходного потока (1) и, по меньшей мере, части второго исходного потока (2) в первый поток (40) синтез-газа;

- причем третий исходный поток (3), содержащий углеводороды, и четвертый исходный поток (4), содержащий кислород, предназначены для подачи в секцию (I) АТР; и причем указанная секция (I) АТР предусмотрена для конверсии указанного третьего исходного потока (3), содержащего углеводороды, и указанного четвертого исходного потока (4), содержащего кислород, во второй поток (50) синтез-газа;
- причем первый поток (40) синтез-газа из секции (III) ОКВГ предназначен для объединения со вторым потоком (50) синтез-газа из секции (I) АТР; и объединенный поток (100) синтез-газа предназначен для подачи на стадию (B) синтеза.

11. Установка (X), включающая:

- a. стадию (A) получения синтез-газа, включающую секцию (I) автотермического риформинга (АТР), и
- b. стадию (B) синтеза;

при этом указанная установка включает:

- первый исходный поток (1), содержащий водород, который подают на стадию (A) получения синтез-газа;
- второй исходный поток (2), содержащий диоксид углерода, который подают на стадию (A) получения синтез-газа;
- третий исходный поток (3), содержащий углеводороды, который подают на стадию получения синтез-газа, по ходу процесса перед указанной секцией (I) АТР; и
- четвертый исходный поток (4), содержащий кислород, который подают в секцию (I) АТР;

причем указанная стадия (A) получения синтез-газа предусмотрена для получения потока (100) синтез-газа и подачи указанного потока (100) синтез-газа на стадию (B) синтеза; и причем

стадия (B) синтеза дополнительно включает секцию (II) метанации, расположенную по ходу процесса перед секцией (I) АТР; причем часть или весь первый исходный поток (1) подают в секцию (II) метанации; часть или весь второй исходный поток (2) подают в секцию (II) метанации; и причем часть или весь

третий исходный поток (3) подают на стадию (А) получения синтез-газа; по ходу процесса перед указанной секцией (II) метанации и/или между указанной секцией (II) метанации и указанной секцией (I) АТР.

12. Установка (X), включающая:

- a. стадию (А) получения синтез-газа, включающую секцию (I) автотермического риформинга (АТР), и
- b. стадию (В) синтеза;

при этом указанная установка включает:

- первый исходный поток (1), содержащий водород, который подают на стадию (А) получения синтез-газа;
- второй исходный поток (2), содержащий диоксид углерода, который подают на стадию (А) получения синтез-газа;
- третий исходный поток (3), содержащий углеводороды, который подают на стадию получения синтез-газа, по ходу процесса перед указанной секцией (I) АТР; и
- четвертый исходный поток (4), содержащий кислород, который подают в секцию (I) АТР;

причем указанная стадия (А) получения синтез-газа предусмотрена для получения потока (100) синтез-газа и подачи указанного потока (100) синтез-газа на стадию (В) синтеза; и причем

стадия (А) получения синтез-газа дополнительно включает секцию (III) обратной конверсии водяного газа (ОКВГ), расположенную по ходу процесса перед секцией (I) АТР, причем часть или весь первый исходный поток (1d) подают в секцию ОКВГ; часть или весь второй исходный поток (2) подают в секцию ОКВГ; и причем часть или весь третий исходный поток (3) подают на стадию получения синтез-газа между указанной секцией (III) ОКВГ и указанной секцией АТР.

13. Установка (X), включающая:

- a. стадию (А) получения синтез-газа, включающую секцию (I) автотермического риформинга (АТР), и
- b. стадию (В) синтеза;

при этом указанная установка включает:

- первый исходный поток (1), содержащий водород, который подают на стадию (А) получения синтез-газа;
- второй исходный поток (2), содержащий диоксид углерода, который подают на стадию (А) получения синтез-газа;
- третий исходный поток (3), содержащий углеводороды, который подают на стадию получения синтез-газа, по ходу процесса перед указанной секцией (I) АТР; и
- четвертый исходный поток (4), содержащий кислород, который подают в секцию (I) АТР;

причем указанная стадия получения синтез-газа предусмотрена для получения потока синтез-газа и подачи указанного потока синтез-газа на стадию синтеза; и причем

- стадия (А) получения синтез-газа включает секцию (II) метанации, расположенную параллельно указанной секции (I) АТР;
- причем, по меньшей мере, часть первого исходного потока (1) и, по меньшей мере, часть второго исходного потока (2) предназначены для подачи в секцию (II) метанации, и указанная секция (II) метанации предусмотрена для конверсии указанной, по меньшей мере, части первого исходного потока (1) и, по меньшей мере, части второго исходного потока (2) в первый поток (40) синтез-газа;
- причем третий исходный поток (3), содержащий углеводороды, и четвертый исходный поток (4), содержащий кислород, предназначены для подачи в секцию (I) АТР; и причем указанная секция (I) АТР предусмотрена для конверсии указанного третьего исходного потока (3), содержащего углеводороды, и указанного четвертого исходного потока (4), содержащего кислород во второй поток (50) синтез-газа;
- причем первый поток (40) синтез-газа из секции (II) метанации предназначен для объединения со вторым потоком (50) синтез-газа из секции (I) АТР; и объединенный поток (100) синтез-газа предназначен для подачи на стадию (В) синтеза.

14. Установка (X), включающая:
- a. стадию (A) получения синтез-газа, включающую секцию (I) автотермического риформинга (АТР), и
 - b. стадию (B) синтеза;

при этом указанная установка включает:

- первый исходный поток (1), содержащий водород, который подают на стадию (A) получения синтез-газа;
- второй исходный поток (2), содержащий диоксид углерода, который подают на стадию (A) получения синтез-газа;
- третий исходный поток (3), содержащий углеводороды, который подают на стадию получения синтез-газа, по ходу процесса перед указанной секцией (I) АТР; и
- четвертый исходный поток (4), содержащий кислород, который подают в секцию (I) АТР;

причем указанная стадия получения синтез-газа предусмотрена для получения потока синтез-газа и подачи указанного потока синтез-газа на стадию синтеза; и причем

- стадия (A) получения синтез-газа включает секцию (III) обратной конверсии водяного газа (ОКВГ), расположенную параллельно указанной секции (I) АТР;
- причем, по меньшей мере, часть первого исходного потока (1) и, по меньшей мере, часть второго исходного потока (2) предназначены для подачи в секцию (III) ОКВГ, и указанная секция (III) ОКВГ предусмотрена для конверсии указанной, по меньшей мере, части первого исходного потока (1) и, по меньшей мере, части второго исходного потока (2) в первый поток (40) синтез-газа;
- причем третий исходный поток (3), содержащий углеводороды, и четвертый исходный поток (4), содержащий кислород, предназначены для подачи в секцию (I) АТР; и причем указанная секция (I) АТР предусмотрена для конверсии указанного третьего исходного потока

- (3), содержащего углеводороды, и указанного четвертого исходного потока (4), содержащего кислород, во второй поток (50) синтез-газа;
- причем первый поток (40) синтез-газа из секции (III) ОКВГ предназначен для объединения со вторым потоком (50) синтез-газа из секции (I) АТР; и объединенный поток (100) синтез-газа предназначен для подачи на стадию (B) синтеза.

15. Способ по любому из пп. 1 - 10 или установка по любому из пп. 11 - 14, **отличающиеся тем**, что указанный третий исходный поток (3), содержащий углеводороды, подают на стадию получения синтез-газа, непосредственно по ходу процесса перед указанной секцией (I) АТР.

16. Способ по любому из пп. 1 - 10 или 15 или установка по любому из пп. 11 - 15, дополнительно включающие подачу пятого исходного потока (5) пара на стадию (A) получения синтез-газа.

17. Способ по любому из пп. 1 - 10 или 14-16 или установка по любому из пп. 11 - 16, **отличающиеся тем**, что указанный третий исходный поток (3), содержащий углеводороды, представляет собой исходный поток природного газа.

18. Способ по любому из пп. 1 - 10 или 14-17 или установка по любому из пп. 11 - 17, **отличающиеся тем**, что стадия (B) синтеза предусмотрена для конверсии указанного потока (100) синтез-газа в, по меньшей мере, поток (500) продукта и, при необходимости, поток (3b) углеводородсодержащего отходящего газа.

19. Способ по любому из пп. 1 - 0 или 14-18 или установка по любому из пп. 11 - 18, **отличающиеся тем**, что, по меньшей мере, часть указанного потока (3b) углеводородсодержащего отходящего газа подают на стадию (I) получения синтез-газа в дополнение к указанному третьему исходному потоку (3), содержащему углеводороды.

20. Способ по любому из пп. 1 - 10 или 14 - 19 или установка по любому из пп. 11 - 19, **отличающиеся тем**, что стадия (B) синтеза представляет собой стадию синтеза Фишера-Тропша (F-T), предусмотренную для конверсии указанного потока (100) синтез-газа в, по меньшей мере, поток углеводородного

продукта и поток углеводородсодержащего отходящего газа в виде потока остаточного газа синтеза Фишера-Тропша.

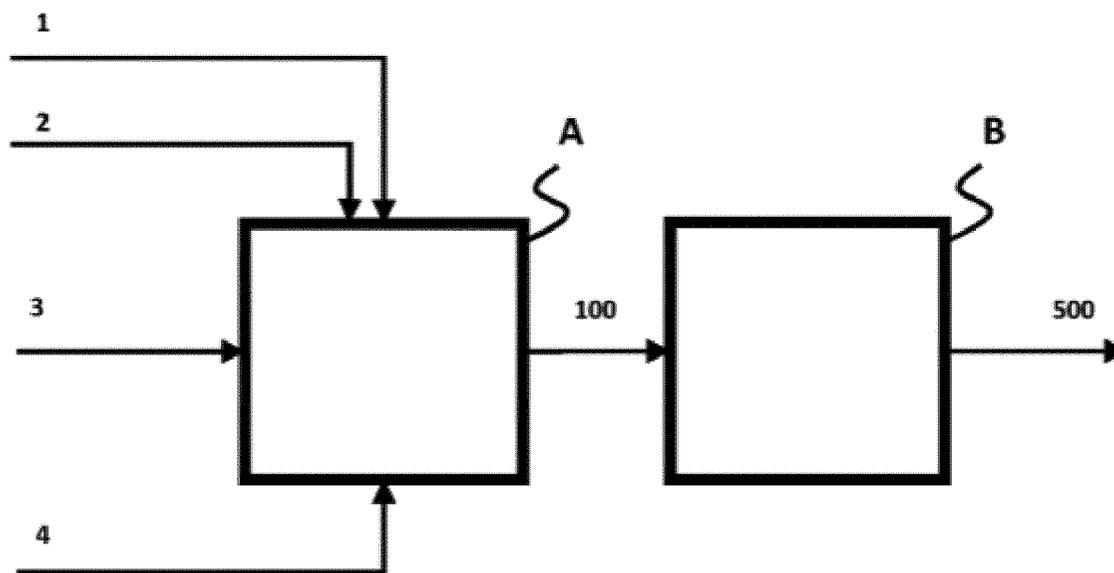
21. Способ по любому из пп. 1 - 10 или 14 - 20 или установка по любому из пп. 10 - 20, **отличающиеся тем**, что стадия (В) синтеза включает стадию синтеза метанола, предусмотренную для получения, по меньшей мере, потока продукта метанола.

22. Способ по любому из пп. 1 - 10 или 14 - 21 или установка по любому из пп. 10 - 21, дополнительно включающие электролизер, предусмотренный для конверсии воды или пара, по меньшей мере, в водородсодержащий поток и кислородсодержащий поток, и причем, по меньшей мере, часть указанного водородсодержащего потока из электролизера подают на стадию получения синтез-газа в качестве указанного первого исходного потока, и/или причем, по меньшей мере, часть указанного кислородсодержащего потока из электролизера подают на стадию получения синтез-газа в качестве указанного четвертого исходного потока.

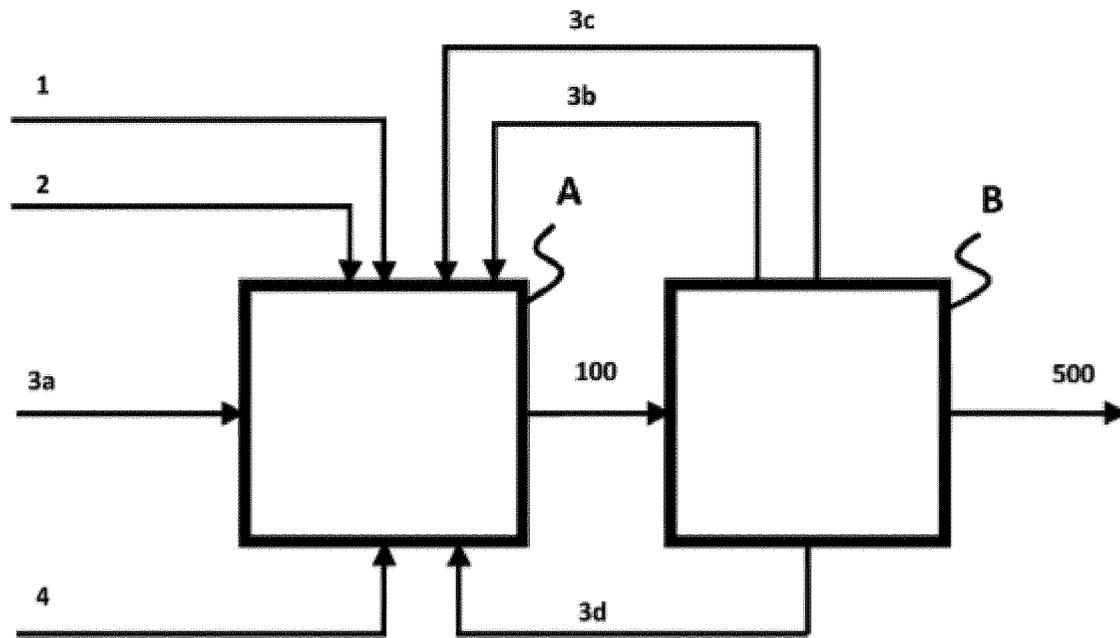
23. Способ по любому из пп. 1 - 10 или 14 - 22 или установка по любому из пп. 10 - 22, дополнительно включающие шестой исходный поток водорода в поток синтез-газа, по ходу процесса перед стадией синтеза.

24. Способ по любому из пп. 1 - 10 или 14 - 23 или установка по любому из пп. 10 - 23, **отличающиеся тем**, что перед объединением первого и второго потоков (40, 50) синтез-газа поток (50) синтез-газа из секции (I) АТР предназначены для предоставления, по меньшей мере, части энергии, необходимой для эндотермической реакции в секции (III) ОКВГ.

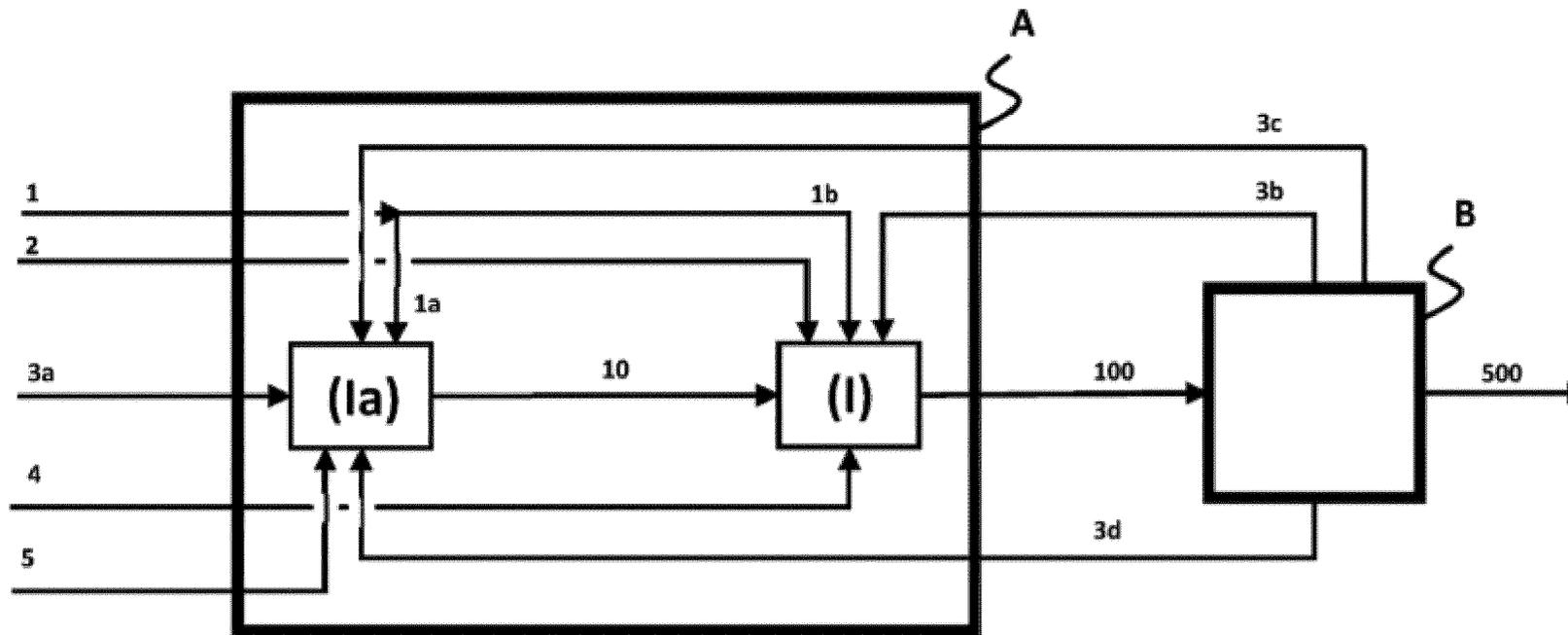
25. Способ по любому из пп. 1 - 10 или 14 - 24 или установка по любому из пп. 10 - 24, **отличающиеся тем**, что стадия синтеза представляет собой стадию синтеза Фишера-Тропша (F-T), предусмотренную для конверсии указанного потока (100) синтез-газа, по меньшей мере, в поток (500) углеводородного продукта и поток (3с) углеводородсодержащего отходящего газа в виде потока остаточного газа синтеза Фишера-Тропша.



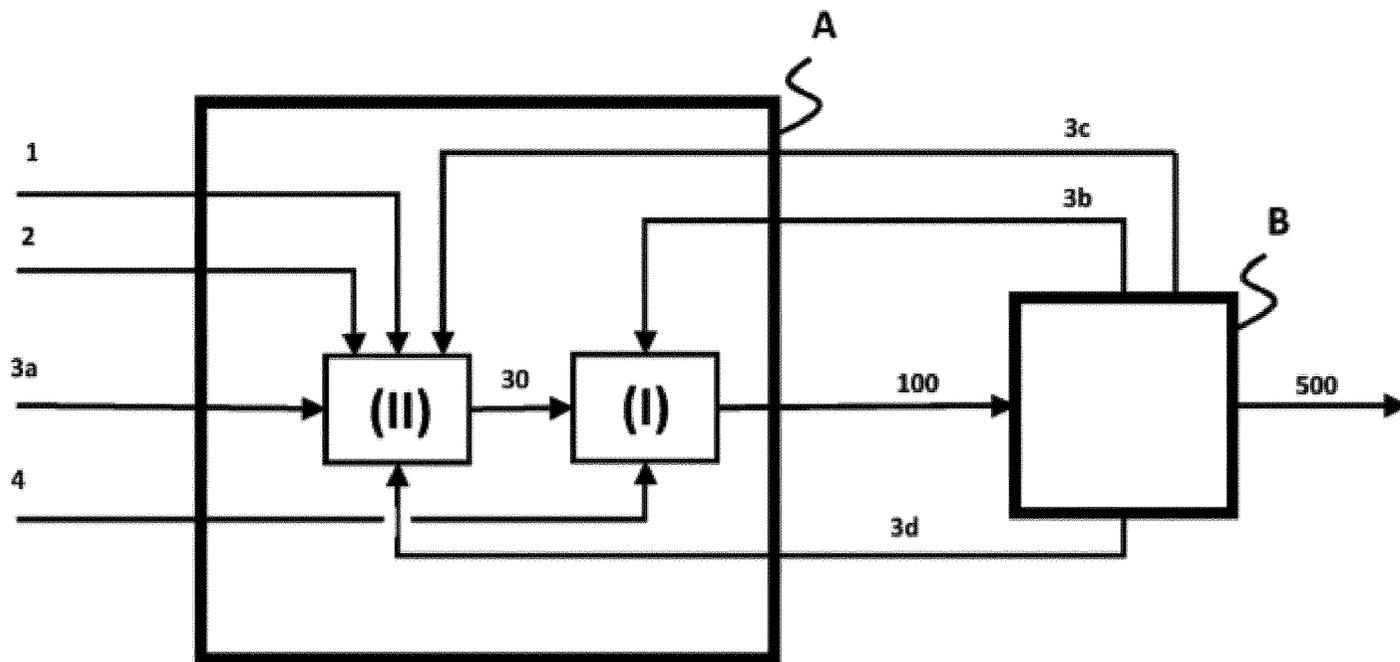
Фиг. 1



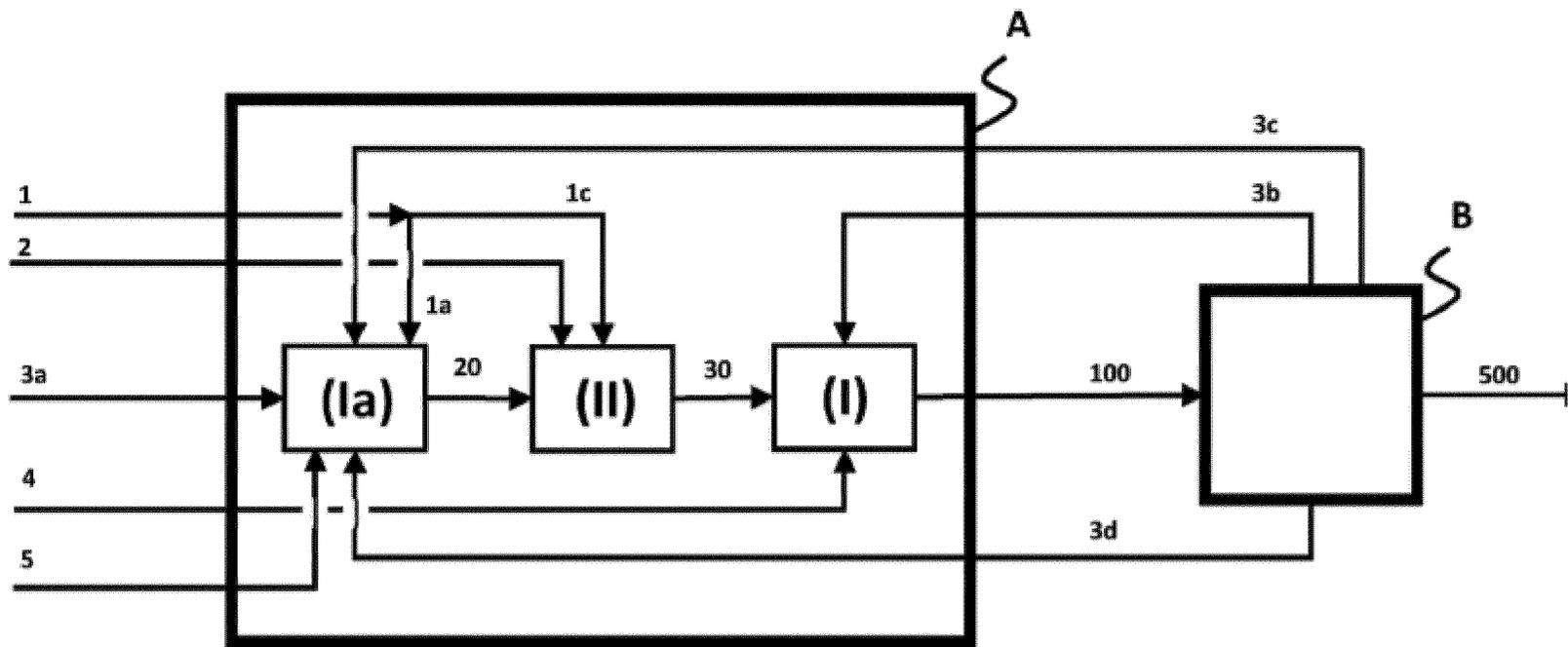
Фиг. 1а



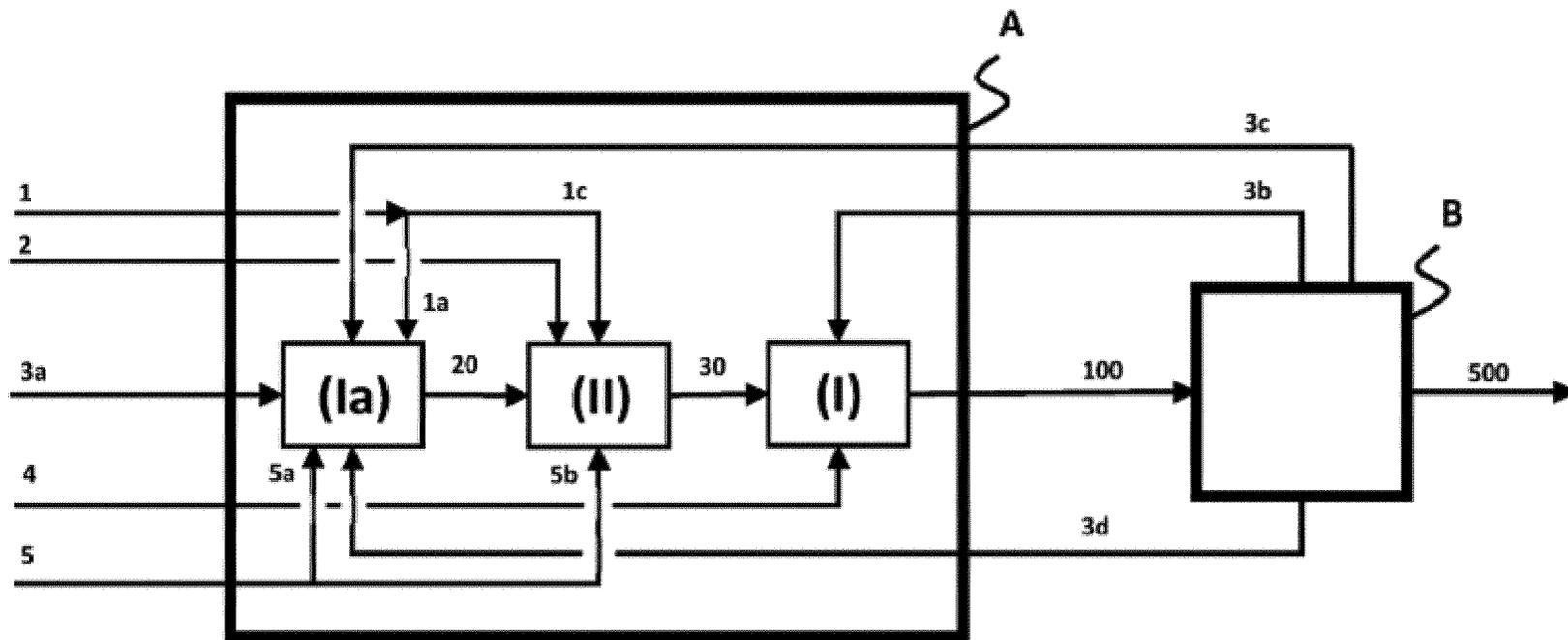
Фиг. 2



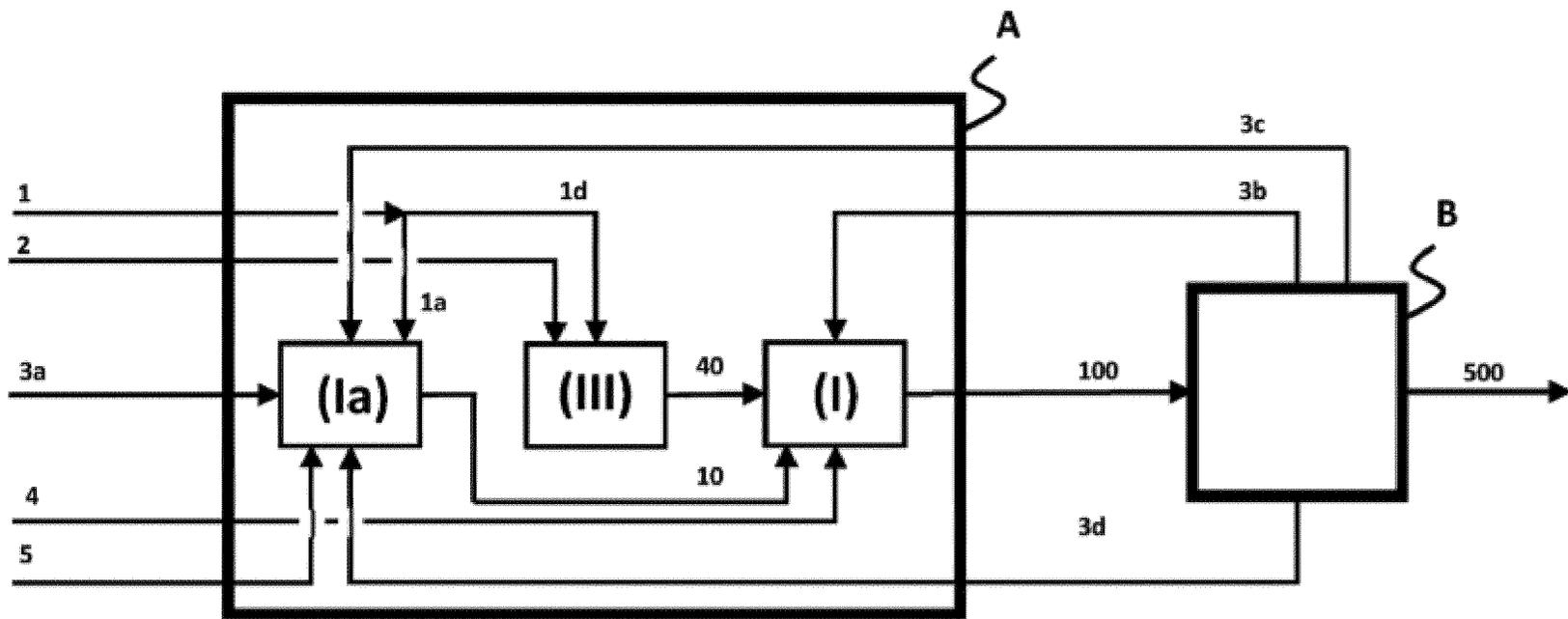
Фиг. 3



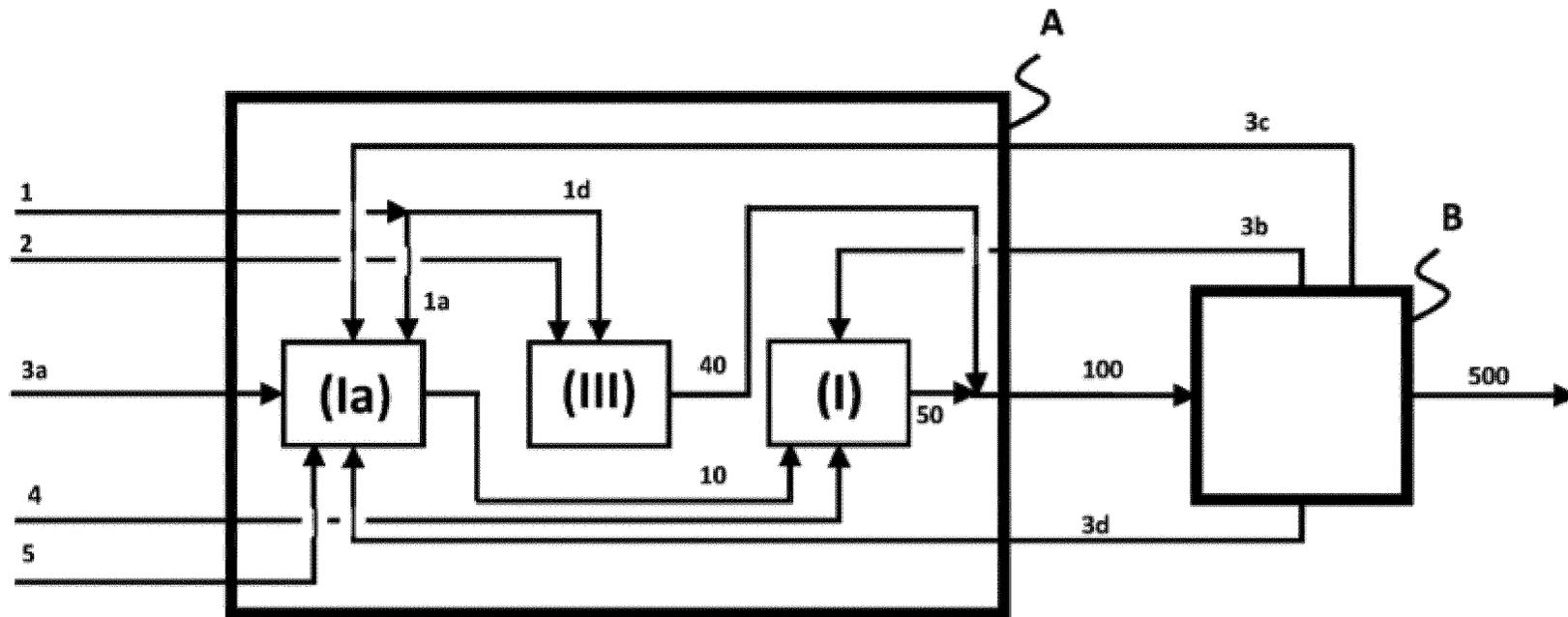
Фиг. 3а



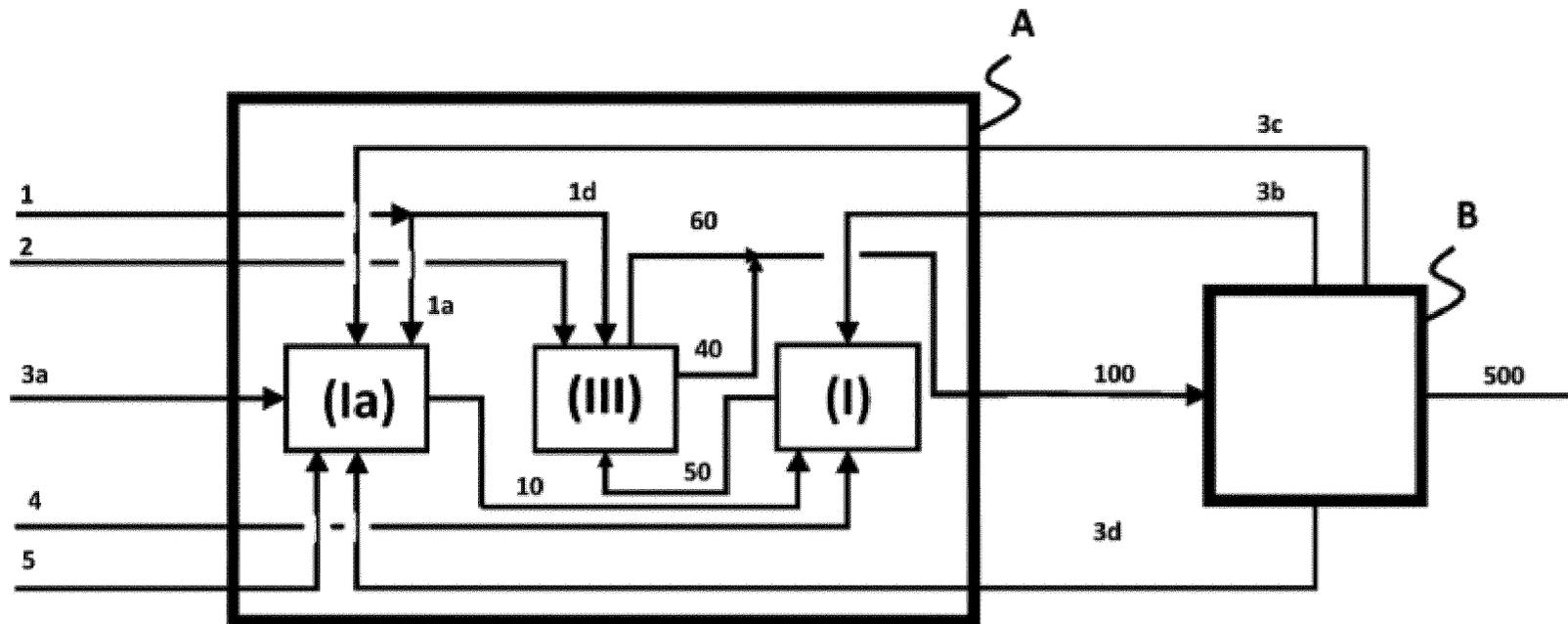
Фиг. 3b



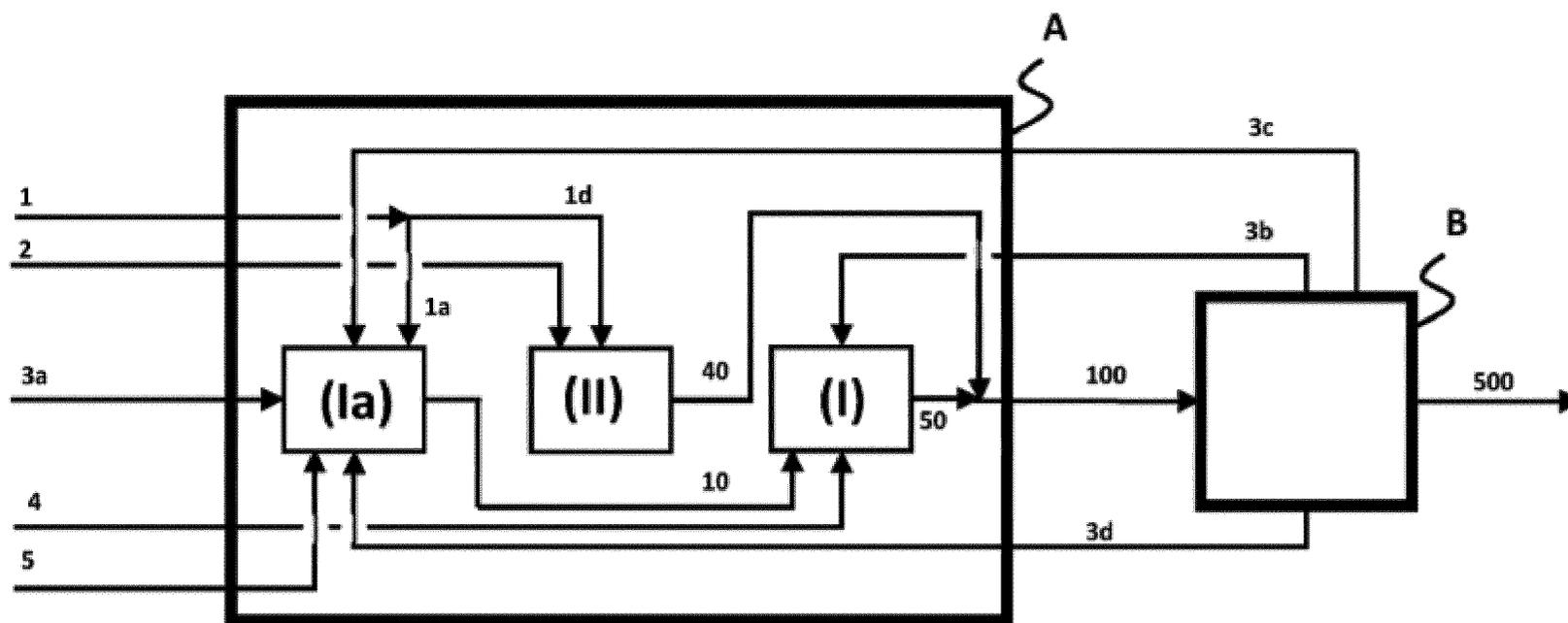
Фиг. 4



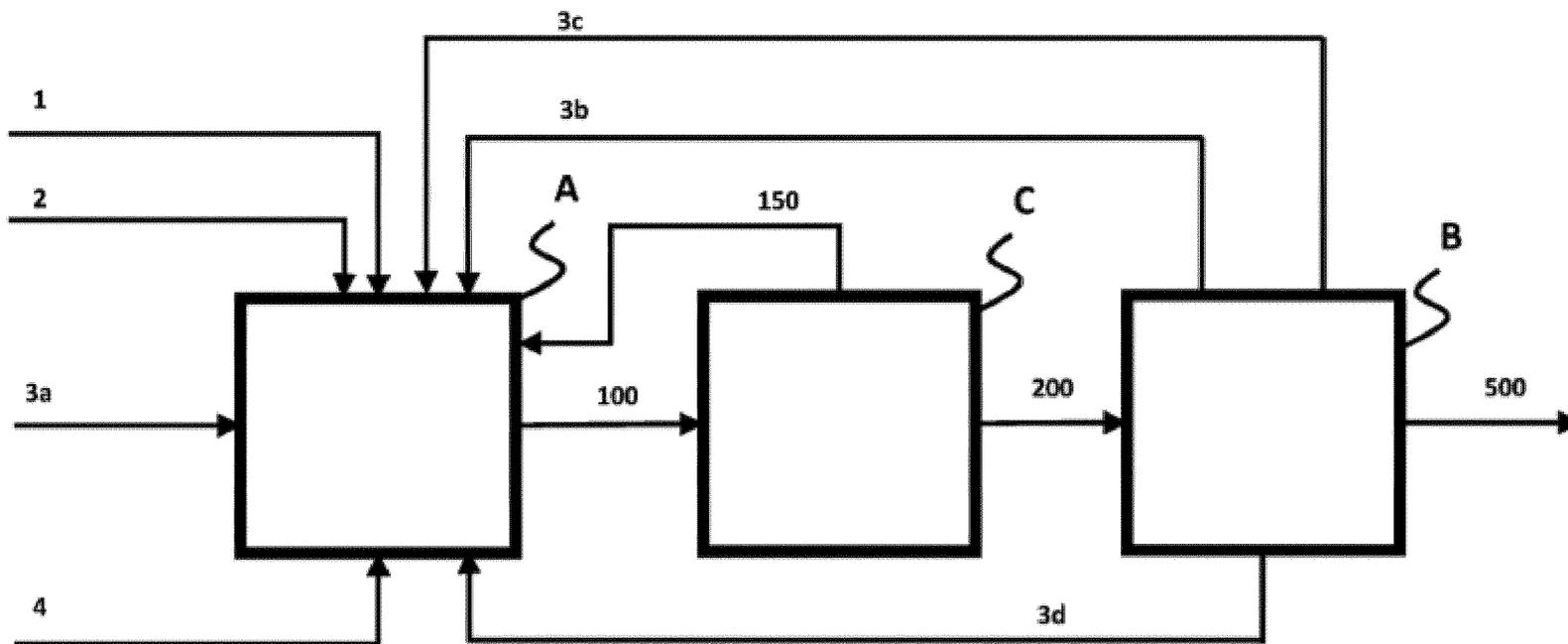
Фиг. 4а



Фиг. 4b



Фиг. 4с



Фиг. 5