

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202390576** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2023.04.05

(51) Int. Cl. **C01B 3/38** (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)
C25B 1/04 (2021.01)

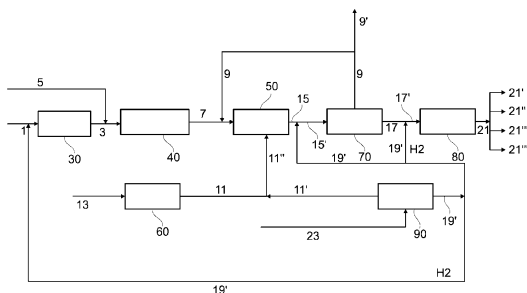
(22) Дата подачи заявки
2021.08.11

(54) **ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ИСХОДНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО ГАЗА В СИНТЕЗ-ГАЗ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕВОДОРОДОВ**

(31) **РА 2020 00910**
(32) **2020.08.12**
(33) **DK**
(86) **РСТ/ЕР2021/072408**
(87) **WO 2022/034147 2022.02.17**
(71) Заявитель:
ТОПСЁЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
**Аасберг-Петерсен Ким, Кристенсен
Томас Сандаль (DK)**
(74) Представитель:
Квашнин В.П. (RU)

(57) Способ и установка получения синтез-газа для использования в производстве углеводородного продукта, в частности синтетического топлива, включающие предоставление исходного углеводородного газа, предоставление первого обогащенного кислородом потока посредством пропускания воздуха через воздухоразделительный блок (ASU), проведение автотермического риформинга указанного исходного углеводородного газа в блоке автотермического риформинга (ATR), причем указанный автотермический риформинг включает использование по меньшей мере части указанного первого кислородсодержащего потока, предоставление по меньшей мере части указанного синтез-газа в блок синтеза синтетического топлива для преобразования указанного синтез-газа в указанный углеводородный продукт и получения отходящего газа, рециркуляцию части или всего указанного отходящего газа в расположенный выше по потоку указанный ATR, предоставление первого обогащенного водородом потока и второго обогащенного кислородом потока и добавление по меньшей мере части указанного первого обогащенного водородом потока к указанному синтез-газу перед введением в указанный блок синтеза синтетического топлива.



202390576
A1

202390576

A1

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ИСХОДНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО ГАЗА В СИНТЕЗ-ГАЗ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕВОДОРОДОВ

Описание

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ НАСТОЯЩЕГО ИЗОБРЕТЕНИЯ

Варианты осуществления изобретения в основном относятся к способу и установке для получения синтез-газа из исходного углеводородного газа, такого как природный газ, причем синтез-газ используют для производства углеводородного продукта, в частности синтетического топлива, такого как дизельное топливо, посредством последующего синтеза Фишера-Тропша, из которого также получают поток отходящего газа. В частности, изобретение относится к способу и системе получения синтез-газа для использования в производстве углеводородного продукта посредством синтеза Фишера-Тропша, в котором получение синтез-газа сочетает необязательный предварительный риформинг исходного углеводородного газа, автотермический риформинг, добавление отходящего газа из синтеза Фишера-Тропша на стадию автотермического риформинга, отдельное добавление водорода, полученного предпочтительно посредством электролиза исходного водного сырья, включая водяной пар, в синтез-газ, и при необходимости добавление кислорода, полученного в результате электролиза, в автотермический риформинг, что позволяет лучше использовать рециркулируемый отходящий газ, повышая эффективность

установки, увеличивая эффективность использования углерода и снижая выбросы диоксида углерода.

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

При получении синтез-газа для дальнейшего производства синтетических углеводородных продуктов, таких как дизельное топливо, керосин, авиационное топливо, нефтя, обычно сначала получают синтез-газ посредством автотермического риформинга (ATR) исходного углеводородного газа, предпочтительно посредством автотермического риформинга подвергнутого предварительному риформингу исходного углеводородного газа. Исходный углеводородный газ обычно представляет собой природный газ. Данная технологическая схема получения синтез-газа обычно называется автономной ATR. Воздухоразделительный блок (ASU) также необходим для подачи пара, содержащего кислород, в ATR. Полученный таким образом синтез-газ затем пропускают через блок синтеза синтетического топлива, из которой получают вышеуказанные углеводородные продукты, а также отходящий газ. Блок синтеза синтетического топлива обычно включает синтез Фишера-Тропша (ФТ), из которого получают отходящий газ. Установка, сочетающая производство синтез-газа и последующее преобразование в углеводороды, включая синтез ФТ, также упоминается здесь как установка для преобразования газа в жидкость (GTL) или просто как установка.

Обычно для синтеза ФТ требуется синтез-газ с молярным соотношением H_2/CO примерно 2, например, между 1,8 и 2,1. В дальнейшем данное

значение также называется $(H_2/CO)_{\text{станд}}$. Если сырьем для ATR является природный газ или подвергнутый предварительному риформингу природный газ, а также пар и кислород, соотношение H_2/CO обычно будет выше, например 2,2–2,4, в зависимости от ряда факторов, таких как рабочие условия и состав природного газа. Известно, что для доведения соотношения H_2/CO до желательного значения, равного примерно 2, как указано выше, часть отходящего газа, полученного в синтезе ФТ, рециркулируют. Рециркуляция данного CO и отходящего газа, обогащенного CO_2 , регулируют для достижения требуемого соотношения H_2/CO в синтез-газе, подаваемом на синтез ФТ. Данная рециркуляция отходящего газа имеет дополнительное преимущество за счет рециркуляции метана и, в меньшей степени, других углеводородов, таких как этан, которые либо образовались в ходе ФТ-синтеза, либо не превратились в синтез-газ в блоке, используемом для автотермического риформинга, т.е. блоке ATR.

Не рециркулируемую часть отходящего газа обычно используют для других целей, таких как топливо и/или источник энергии для привода ASU или других блоков потребляющих энергию. В некоторых случаях дополнительный отходящий газ доступен для экспорта либо сам по себе, либо в виде пара или энергии.

Многочисленные усилия были предприняты для повышения эффективности GTL-установки. Примеры включают использование теплообменного риформинга. Теплообменный риформинг можно

проводить как последовательно, так и параллельно с ATR, например, как описано в европейской заявке на патент заявителя EP 1403216 A1.

Международная заявка заявителя WO 2015/128395 A1 раскрывает способ получения синтез-газа, в котором первое исходное углеводородное сырье пропускают через автономную установку ATR, а отходящий газ, полученный из расположенного ниже по потоку ФТ-синтеза, рециркулируют в расположенную выше по потоку установку ATR. Второе исходное углеводородное сырье, предпочтительно отделенный поток из указанного первого исходного углеводородного сырья, пропускают через стадию первичного риформинга, которая может представлять собой обычную стадию SMR (т.е. трубчатый риформинг), теплообменный риформинг (HER) или их комбинацию. Полученные потоки синтез-газа из первого и второго исходного углеводородного сырья объединяют определенным образом для получения синтез-газа, который может быть использован в расположенном ниже по потоку синтезе ФТ.

В международной заявке заявителя WO 2019/020513 раскрыт способ получения синтез-газа, особенно подходящего для использования в синтезе метанола. Производство синтез-газа включает использование автотермического риформинга. Блок электролиза производит водород и кислород, при этом водород добавляется к синтез-газу, чтобы отрегулировать так называемый модуль синтез-газа для синтеза метанола ($M = (H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$) предпочтительно немного выше 2, например 2,00-2,10. Кислород из блока электролиза используется в автотермическом риформинге. Когда синтез-газ получают из автономного ATR, т.е. только

ATR, обрабатывающего исходный углеводородный газ или подвергнутый предварительному реформингу исходный углеводородный газ, модуль в синтез-газе часто ниже желаемого значения, предпочтительно немного выше 2.

Заявка на патент США US 2008/0098654 A1 раскрывает производство синтетического топлива в процессе производства углеводородов из угля в жидкость (CTL). Уголь преобразуется в синтез-газ (сингаз) посредством газификации/сжигания, который затем направляют на процесс очистки для удаления диоксида углерода из синтез-газа. Отходящий газ после ФТ-синтеза рециркулируют на стадию газификации, т.е. в газификатор. Кислород, необходимый для газификации, может поступать из воздухоразделительного блока (ASU) и/или из электролиза воды. Водород также образуется в результате электролиза воды и может быть объединен с синтез-газом перед тем, как он будет направлен на ФТ-синтез. Хотя это не раскрывается в явном виде, хорошо известно, что синтез-газ, полученный из угля, обычно имеет молярное соотношение H_2/CO в диапазоне 0,3-1, что значительно ниже, чем $(H_2/CO)_{\text{станд}}$.

В международной заявке WO 99/19277 A1 описывается способ преобразования легких углеводородов в более тяжелые углеводороды с отделением воды в процессе для получения кислорода и водорода. Для производства синтез-газа используются блок автотермического реформинга (ATR) и газотурбинная установка. Газотурбинная установка включает компрессорную секцию и расширительную секцию для снабжения энергией разделения воды на кислород и водород. Синтез-газ

из ATR расширяется, а затем снова сжимается для преобразования, таким образом, в более тяжелые углеводороды в расположенном ниже по потоку реакторе Фишера-Тропша с получением остаточного газа, который после разделения, например, в мембранном или основанном на абсорбции углем центробежном устройстве может поставляться в ATR. Для противодействия дисбалансу массового расхода, создаваемого подачей остаточного газа в ATR, предусмотрен первый сепаратор, такой как мембрана или угольная абсорбция, удаляющий тем самым азот или сжатый воздух. Следовательно, способ и установка очень сложны, поскольку для выработки энергии, необходимой для разделения воды на кислород и водород, требуется газовая турбина, синтез-газ необходимо расширять, а затем сжимать перед поступлением в реактор Фишера-Тропша, а также необходимость обеспечения указанного первого сепаратора, например, мембраны, для устранения дисбаланса массового расхода, создаваемого добавлением остаточного газа в ATR.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Задачей настоящего изобретения является достижение лучшего использования отходящего газа, образующегося в ФТ-синтезе установки GTL.

Другой задачей настоящего изобретения является повышение эффективности установки GTL, с одновременным снижением выбросов углекислого газа.

Еще одной задачей настоящего изобретения является предоставление более простого способа и установки для преобразования легких углеводородов в более тяжелые углеводороды при одновременном достижении лучшего использования отходящего газа, образующегося в способе.

Еще одной задачей настоящего изобретения является предоставление способа и установки с повышенной эффективностью использования углерода и сниженными выбросами CO_2 -углерода (уменьшенный углеродный след).

Указанные и другие задачи решаются посредством настоящего изобретения.

Следовательно, в первом аспекте настоящее изобретение предоставляет способ получения синтез-газа для использования в производстве углеводородного продукта, в частности синтетического топлива, включающий стадии:

- предоставление исходного углеводородного газа,
- предоставление первого обогащенного кислородом потока посредством пропускания воздуха через воздухоразделительный блок (ASU),
- проведение автотермического риформинга указанного исходного углеводородного газа в блоке автотермического риформинга (ATR),

причем указанный автотермический риформинг включает использование по меньшей мере части указанного первого кислородсодержащего потока,

- предоставление по меньшей мере части указанного синтез-газа в блок синтеза синтетического топлива для преобразования указанного синтез-газа в указанный углеводородный продукт и получения отходящего газа,
- рециркуляцию части или всего указанного отходящего газа в расположенный выше по потоку указанный ATR,
- предоставление первого обогащенного водородом потока и второго обогащенного кислородом потока и добавление по меньшей мере части указанного первого обогащенного водородом потока к указанному синтез-газу перед введением в указанный блок синтеза синтетического топлива.

В контексте настоящей заявки термин «метод» и «способ» используются взаимозаменяемо.

Под термином «блок синтеза синтетического топлива» подразумевается блок, содержащий секцию синтеза Фишера-Тропша (ФТ), включающую один или несколько блоков синтеза ФТ, т.е. ФТ-реактор(ы). Блок синтеза синтетического топлива может также включать в себя другие блоки, такие как блок переработки продукта (PWU), включающий один или несколько блоков обработки, таких как блок(-и) гидроочистки, например, блок гидрокрекинга, для повышения качества необработанного углеводородного продукта до углеводородного продукта(-ов). PWU может

быть расположен в том же месте, что и блок(-и) синтеза ФТ и другие связанные блоки, или в отдельном месте.

Углеводородный продукт предпочтительно представляет собой синтетическое топливо, такое как дизельное топливо и/или керосин. Углеводородный продукт также может быть в форме нефти и/или СНГ (сжиженного нефтяного газа). Для детальной информации о секции синтеза ФТ приводится ссылка на Steynberg A. и Dry M. «Fischer-Tropsch Technology», Studies in Surface Sciences and Catalysts, том 152.

Под «отходящим газом» или «отходящим газом ФТ» подразумевается сбросный газ из установки синтеза Фишера-Тропша, при этом отходящий газ может включать: 5-35 % об. CO, 5-35 % об. H₂, 5-35 % об. CO₂, более 2 % об. CH₄. Отходящий газ может также содержать более тяжелые углеводороды, такие как этан и пропан, включая олефины, а также аргон и азот.

Под термином «часть указанного отходящего газа» подразумевается, что его часть рециркулируется выше по потоку от АТР, или часть отходящего газа может быть рециркулирована в блок предварительного риформинга, а другая часть — в АТР.

Также следует понимать, что термин «выше по потоку», т.е. «выше по потоку от указанного АТР» включает также добавление потока непосредственно в АТР.

Автотермический риформинг (ATR), как упоминалось ранее, представляет собой технологию, обычно используемую для производства синтез-газа (сингаза), в которой преобразование углеводородного исходного сырья, такого как природный газ, осуществляется в одном реакторе за счет комбинации частичного сжигания и парового риформинга. ATR реактор состоит из горелки, камеры сгорания и секции неподвижного слоя катализатора, находящейся в оболочке, футерованной огнеупорным материалом и устойчивой к высокому давлению. Ключевыми элементами реактора ATR являются горелка и слой катализатора. Технология ATR хорошо известна в данной области техники, что подтверждается приводимой ссылкой, например, на вышеупомянутую международную заявку на патент заявителя WO 2015/128395 A1. Для дополнительных подробностей об ATR-технологии приводится ссылка, например, на «Studies in Surface Science and Catalysis», том 152, «Synthesis gas production for FT synthesis»; Глава 4, стр.258 - 352, 2004.

Рециркуляция отходящего газа ФТ и добавление водорода, например, водорода, полученного в результате электролиза, к синтез-газу известна, например, для случаев, когда синтез-газ получают в результате газификации угля, например для синтез-газа, полученного из угля, из вышеупомянутой заявки на патент США US 2008/0098654 A1. Причиной этого является то, что синтез-газ, полученный из угля, обычно имеет молярное соотношение H_2/CO в диапазоне 0,3-1, что значительно ниже, чем желаемое значение около 2. Однако, как уже упоминалось выше, соотношение H_2/CO в ATR намного выше желаемого значения, равного

примерно 2, например 2,2-2,4. Хотя рециркуляция отходящего газа в процесс автотермического риформинга может смягчить данную проблему, учитывая, что отходящий газ содержит значительное количество CO_2 и CO , добавление водорода в синтез-газ фактически будет означать увеличение его соотношения H_2/CO выше желаемого значения около 2. Таким образом, потребуется блок отделения водорода для удаления избыточного водорода из синтез-газа.

Тем не менее, согласно настоящему изобретению добавляют водород к синтез-газу, что неожиданно позволяет теперь не только получать синтез-газ для последующего ФТ-синтеза, имеющего желаемое соотношение H_2/CO , равное примерно 2, но также лучше использовать отходящий газ. Другими словами, рециркуляция отходящего газа из расположенного ниже по потоку ФТ-синтеза и добавление водорода к синтез-газу синергетически сочетаются для получения способа и установки с лучшим использованием отходящего газа. Таким образом, больше отходящего газа доступно для рециркуляции в ATR, что является более эффективным использованием отходящего газа, вместо его использования в качестве топлива и для других целей. Таким образом достигается повышенная углеродная эффективность способа и установки. Кроме того, кислород, получаемый в результате электролиза, снижает количество энергии, необходимой для приведения в действие ASU, что дополнительно способствует повышению энергетической эффективности установки. Водород, также получаемый электролизом, также эффективно интегрируется в способ и/или установку.

Кроме того, также снижается выброс углекислого газа установкой на единицу углеводородного продукта.

Более конкретно, большее количество отходящего газа может быть возвращено в процесс автотермического риформинга, что весьма желательно во время работы установки. Обычно часть отходящего газа, которая не рециркулируется, используют в качестве топлива, например, для технологических нагревателей, однако часто присутствует избыток отходящего газа, который не может быть рециркулирован или повторно использован для других целей. Кроме того, сжигание избыточного отходящего газа, например, в технологических нагревателях приводит к образованию углекислого газа, тем самым увеличивая углеродный выброс установки. Соответственно, дополнительный отходящий газ теперь может быть рециркулирован в ATR, в результате чего соотношение H_2/CO в газе, выходящем из реактора ATR, будет ниже, чем $(H_2/CO)_{\text{станд}}$. Соотношение H_2/CO увеличивается до желаемого значения $(H_2/CO)_{\text{станд}}$ посредством добавления дополнительного водорода в синтез-газ, тем самым повышая эффективность (углеродную эффективность) установки GTL и уменьшая ее углеродный выброс.

В одном варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения в способе отсутствует стадия удаления диоксида углерода (т.е. в секции удаления диоксида углерода, такой как блок аминовой абсорбции) для удаления диоксида углерода из синтез-газа.

В другом варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения в способе отсутствует стадия удаления водорода (т.е. в блоке очистки водорода, таком как блок адсорбции при переменном давлении) для удаления водорода из синтез-газа.

В другом варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения в способе отсутствует стадия разделения (например, в мембране или подобном) между блоком разделения воздуха и ATR.

В соответствии с настоящим изобретением синтез-газ из ATR устраняет необходимость в расширении и последующем сжатии перед поступлением в указанный блок синтеза синтетического топлива.

В одном варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения способ дополнительно включает добавление по меньшей мере части указанного второго обогащенного кислородом потока на указанную стадию автотермического риформинга, предпочтительно посредством объединения с указанным первым обогащенным кислородом потоком. Это позволяет уменьшить количество кислорода, которое необходимо производить с помощью ASU, поскольку данный блок обычно представляет собой большой и дорогостоящий криогенный воздухоразделительный блок. Поскольку кислород также подается из отдельного источника, размеры и затраты, связанные с ASU, значительно снижаются. Это также означает, что для приведения в действие ASU требуется меньше энергии, и это дает дополнительное преимущество, заключающееся в том, что больше отходящего газа доступно для

рециркулирования в ATR. В целом эффективность установки будет выше, а выбросы CO_2 ниже.

В одном варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения стадию предоставления указанного первого обогащенного водородом потока и указанного обогащенного кислородом потока осуществляют посредством электролиза исходного водного сырья. Термин «исходное водное сырье» включает воду и/или пар. Следовательно, можно полностью отказаться от использования отдельного углеводородного исходного сырья из ископаемого топлива, такого как природный газ, для приготовления отдельного потока, обогащенного водородом. Предпочтительно электролиз осуществляют посредством электролиза на основе твердого оксида (SOEC), электролиза в щелочных элементах, например, щелочных топливных элементах (AFC), полимерных элементов (PEM) или любых их комбинаций. Блок электролиза может представлять собой один или несколько блоков в комбинации. Такие технологии электролиза хорошо известны в данной области техники.

В одном варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения электролиз проводят в блоке твердооксидных электролизных элементов, и указанное исходное водное сырье находится в форме пара, полученного в результате других процессов способа. Следовательно, пар, произведенный, например, в расположенном ниже по потоку ФТ-синтезе предпочтительно используется и интегрируется в способ (процесс) или установку, т.е. установку GTL. В другом варианте осуществления в

качестве исходного водного сырья используется пар, полученный при охлаждении отходящего газа ATR.

В одном варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения может потребоваться промежуточная стадия сжатия кислорода и/или водорода между стадией электролиза и последующими стадиями способа.

В одном варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения энергия, необходимая на стадии предоставления первого обогащенного кислородом потока посредством пропускания воздуха через воздухоразделительный блок (ASU) или на стадии электролиза исходного водного сырья, обеспечивается по меньшей мере частично за счет возобновляемых источников, таких как энергия ветра и солнца. Это обеспечивает еще более экологичный способ (процесс) и установку.

В одном варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения способ дополнительно включает:

- предварительный риформинг исходного углеводородного газа вместе с паровым исходным сырьем в блоке предварительного риформинга перед указанным автотермическим риформингом,

и/или

- очистку исходного углеводородного газа в блоке газоочистки перед указанным автотермическим риформингом и/или перед указанным предварительным риформингом.

В блоке (блоках) предварительного риформинга все тяжелые углеводороды могут быть превращены в оксиды углерода и метан, но блок (блоки) предварительного риформинга также подходит и для легких углеводородов. Предоставление блока (блоков) предварительного риформинга, следовательно, стадии предварительного риформинга, может иметь ряд преимуществ, включая обеспечение эффективной защиты от серы, в результате чего в расположенные ниже по потоку блоки поступает исходный газ, практически не содержащий серы. Стадию предварительного риформинга можно проводить при температурах между 300-650 °С, предпочтительно 390-500 °С, например 390-480 °С. Предпочтительно предварительный риформинг осуществляют на одной или нескольких адиабатических стадиях предварительного риформинга с промежуточным предварительным нагревом, т.е. с нагревом между стадиями предварительного риформинга.

Также при необходимости присутствующая стадия очистки исходного углеводородного газа в блоке газоочистки может быть осуществлена перед указанным паровым риформингом и/или перед указанным предварительным риформингом. Как это хорошо известно специалисту в данной области, в блоке газоочистки из исходного углеводородного газа, предпочтительно природного газа, удаляют примеси, такие как сера, хлор и тяжелые металлы, с использованием нескольких каталитических

реакторов. Перед поступлением в блок газоочистки к природному газу может быть добавлено небольшое количество водорода; природный газ также может быть сжат и предварительно нагрет до требуемой температуры блока очистки.

В одном варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения способ дополнительно включает предоставление второго обогащенного водородом потока посредством парового метанового риформинга исходного углеводородного газа, предпочтительно посредством парового метанового риформинга отдельного потока исходного углеводородного газа. Хотя указанный паровой метановый риформинг обычно осуществляют посредством SMR (трубчатый риформинг), предпочтительно его осуществлять посредством eSMR (реактор риформинга с электрическим подогревом). eSMR, как и блок электролиза, соответствующим образом снабжается энергией из возобновляемых источников, таких как ветровая или солнечная энергия, тем самым уменьшая углеродный след, который соответствует использованию обычного трубчатого риформинга или аналогичного, например, конвекционного риформинга. Для предшествующей технологии риформинга (трубчатый риформинг) также приводится ссылка на «Studies in Surface Science and Catalysis», том 152, «Synthesis gas production for FT synthesis»; Глава 4, стр.258 - 352, 2004. Для более позднего реактора риформинга с электрическим подогревом, приводится ссылка на международную заявку на патент заявителя WO 2019/228797 A1.

В одном варианте осуществления в соответствии с первым аспектом изобретения способ дополнительно включает добавление части указанного второго потока, обогащенного водородом, в указанный блок синтеза синтетического топлива, предпочтительно в его PWU, и/или в указанный блок газоочистки.

В одном варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения способ дополнительно включает объединение указанного первого обогащенного водородом потока с указанным вторым обогащенным водородом потоком для образования потока водородного продукта. Таким образом, полученный водород объединяется и может быть направлен потребителям водорода. При необходимости часть потока водородного продукта добавляют в указанный блок синтеза синтетического топлива, предпочтительно в его PWU, и/или в указанный блок газоочистки. Предпочтительно также, чтобы способ дополнительно включал очистку водорода в блоке очистки водорода, такой как блок адсорбции при переменном давлении (PSA), указанного второго обогащенного водородом потока перед объединением с указанным первым обогащенным водородом потоком. Перед направлением в блок очистки водорода также может быть проведена обработка в блоке конверсии водяного газа для обогащения водородом.

В одном варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения исходным углеводородным газом является природный газ, метан, СПГ, нефтяной газ или их смеси.

Ниже приведены два конкретных режима работы для увеличения производительности, устранения ограничивающих факторов, повышения эффективности и/или снижения выбросов CO₂ существующей установки GTL. Существующая установка GTL является стандартной установкой, т.е. без добавления водорода или кислорода посредством электролиза, и предназначена для эксплуатации или функционирует при стандартных условиях эксплуатации. Общее отношение пара к углероду (общее S/C-соотношение) существующей установки GTL при стандартных условиях эксплуатации составляет $(S/C)_{\text{станд}}$, например, 0,6 или ниже. Используемое здесь общее S/C-соотношение определяется как молярное соотношение пара, добавляемого для получения синтез-газа, деленное на углерод в исходном углеводородном газе, например природном газе. Природный газ, потребляемый в качестве топлива, в данное соотношение не включается. Соответственно:

В одном варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения способ дополнительно включает:

- увеличение или уменьшение объемного потока рециркулируемого отходящего газа из блока синтеза синтетического топлива в ATR по сравнению со стандартными условиями эксплуатации установки GTL для получения синтез-газа, имеющего отношение $H_2/CO < (H_2/CO)_{\text{станд}}$;
- предоставление указанного первого обогащенного водородом потока, например, посредством электролиза исходного водного сырья, и

добавление его к указанному синтез-газу для получения конечного синтез-газа с соотношением H_2/CO , равным $(H_2/CO)_{\text{станд}}$, например 2,0;

- добавление указанного второго обогащенного кислородом потока, например, посредством электролиза исходного водного сырья, в ATR.

Производительность установки таким образом увеличивается.

Данные режимы работы могут выполняться в несколько более мелких стадий. Предусмотрено, что поток отходящего газа увеличивается или даже немного уменьшается. В последнем случае уменьшение потока отходящего газа ограничено тем, что водород все еще необходим для достижения соотношения H_2/CO , равного $(H_2/CO)_{\text{станд}}$.

В другом варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения способ дополнительно включает:

- уменьшение общего S/C-соотношения до нового общего S/C-соотношения, меньшего, чем $(S/C)_{\text{станд}}$, например, посредством уменьшения количества пара, используемого в ATR, для достижения, таким образом, общего S/C-соотношения, например, 0,5, что ниже чем $(S/C)_{\text{станд}}$, например, 0,6;
- поддержание объемного потока рециркулируемого отходящего газа неизменным;

- предоставление указанного первого обогащенного водородом потока, например, посредством электролиза исходного водного сырья, и добавление его к указанному синтез-газу для получения конечного синтез-газа с соотношением H_2/CO , равным $(H_2/CO)_{\text{станд}}$, например 2,0;
- добавление указанного второго обогащенного кислородом потока, например, посредством электролиза исходного водного сырья, в ATR.

При необходимости различные потоки настраиваются таким образом, чтобы обеспечить производительность новой установки, превышающую первоначальную.

Во втором аспекте настоящее изобретение включает также установку (технологическую установку), для использования в производстве углеводородного продукта, в частности синтетического топлива, включающую:

- воздухоразделительный блок (ASU), выполненный с возможностью приема воздуха для получения первого обогащенного кислородом потока,
- блок электролиза, выполненный с возможностью приема исходного водного сырья (включая пар) для получения первого обогащенного водородом потока и второго обогащенного кислородом потока,
- блок автотермического риформинга (ATR) для парового риформинга исходного углеводородного газа,

- блок синтеза синтетического топлива, выполненный с возможностью приема по меньшей мере части синтез-газа из указанного блока автотермического риформинга для преобразования указанного синтез-газа в указанный углеводородный продукт и для получения отходящего газа,
- трубопровод для рециркуляции части или всего указанного отходящего газа в расположенный выше по потоку указанный блок ATR,
- трубопровод для добавления указанного первого обогащенного водородом потока к указанному синтез-газу выше по потоку от указанного блока синтеза синтетического топлива,
- трубопровод для добавления указанного второго обогащенного кислородом потока в указанный блок ATR, и/или для объединения с указанным первым обогащенным кислородом потоком,
- при необходимости, блок предварительного риформинга, расположенный выше по потоку от указанного блока автотермического риформинга, и/или блок газоочистки для очистки углеводородного газа, расположенный выше по потоку от указанного блока предварительного риформинга, и/или расположенный выше по потоку от указанного блока автотермического риформинга.

В одном варианте осуществления согласно второму аспекту изобретения система дополнительно содержит eSMR (реактор риформинга с электрическим подогревом) для парового метанового риформинга

исходного углеводородного газа, причем исходный углеводородный газ предпочтительно представляет собой отдельный поток исходного углеводородного газа, в результате чего образуется второй обогащенный водородом поток.

В одном варианте осуществления согласно второму аспекту изобретения блок синтеза синтетического топлива представляет собой блок синтеза Фишера-Тропша (ФТ), предпочтительно низкотемпературный блок ФТ. Снова приводится ссылка на Steynberg A. и Dry M. «Fischer-Tropsch Technology», Studies in Surface Sciences and Catalysts, том 152.

Любой из вариантов осуществления и соответствующие преимущества согласно первому аспекту изобретения могут использоваться вместе с любым из вариантов осуществления согласно второму аспекту изобретения, и наоборот.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ФИГУР

На фиг. 1 проиллюстрированы традиционный способ и схема установки для получения углеводородного продукта в соответствии с известным уровнем техники.

На фиг. 2 проиллюстрированы способ и схема установки для получения углеводородного продукта в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения.

На фиг. 3 проиллюстрированы способ и схема установки для получения углеводородного продукта в соответствии с другим вариантом осуществления изобретения.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

На фиг. 1 исходный углеводородный газ, такой как природный газ 1, объединяют с водородом 19 и затем очищают в блоке очистки 30, например, посредством удаления серы из природного газа, которая может быть вредной для катализаторов, используемых в блоках, расположенных ниже по потоку. Вода или пар 5 вместе с очищенным углеводородным сырьем 3 поступает в блок предварительного риформинга 40, тем самым формируя исходный углеводородный газ в виде очищенного и подвергнутого предварительному риформингу газа 7, который объединяют с рециркулируемым отходящим газом 9 из расположенного ниже по потоку блока Фишера-Тропша (ФТ) 70. Часть отходящего газа 9 используется в качестве топлива и для других целей, как поток 9'. Полученная смесь подвергнутого предварительному риформингу газа и рециркулируемого отходящего газа поступает в блок автотермического риформинга (ATR) 50, а также обогащенный кислородом поток 11, предоставляемый из блока разделения воздуха (ASU) 60 с использованием потока воздуха 13. Из ATR получают синтез-газ 15, который благодаря рециркуляции отходящего газа имеет правильное молярное соотношение H_2 к CO, т.е. около 2. Синтез-газ 15 затем перерабатывают в расположенном ниже по потоку блоке синтеза синтетического топлива, содержащего ФТ-блок/реактор 70 и блок обработки продукта 80. Из блока ФТ отводят поток неочищенных

углеводородов 17 и добавляют/подмешивают водород 19 из внешнего источника для проведения одной или более стадий гидроочистки в PWU 80. Извлекают углеводородный продукт 21, содержащий ряд продуктов, включая синтетические топлива, такие как дизельное топливо 21^{IV}. Ряд углеводородных продуктов, показанный здесь, включает СНГ (сжиженный нефтяной газ) 21', нефть 21', авиационное топливо 21'' и дизельное топливо 21^{IV}.

Со ссылкой на фиг. 2, показан вариант осуществления согласно изобретению, в котором теперь включен блок электролиза 90. Данный блок может быть либо PEM, либо AFC и/или SOEC. Для электролиза используется исходное водное сырье, такое как пар 23, а блок снабжается энергией от возобновляемых источников, таких как ветровая или солнечная энергия. В результате электролиза образуется второй обогащенный кислородом поток 11', который объединяют с первым обогащенным кислородом потоком 11, полученным в ASU 60, образуя, таким образом, объединенный обогащенный кислородом поток 11'', который используется в ATR 50. Таким образом может быть значительно уменьшен размер ASU 60. Из блока электролиза 90 получают первый обогащенный водородом поток 19', который может быть рециркулирован в сырьевой природный газ 1 и/или добавлен к синтез-газу 15 или к потоку необработанных углеводородов 17 из блока ФТ 70. Предоставление первого потока водорода 19' из электролиза 90 в сочетании с рециркуляцией отходящего газа 9 является весьма нелогичным. Поток рециркулируемого отходящего газа 9 сам по себе позволяет, как показано

на фиг. 1, довести молярное соотношение H_2/CO в синтез-газе до желаемого значения, равного примерно 2. Следовательно, ожидаемым результатом добавления первого обогащенного водородом потока 19' к синтез-газу 15 был бы поток синтез-газа 15', имеющий значительно более высокое значение H_2/CO , т.е. намного выше, чем 2. Настоящее изобретение делает возможным, что больше отходящего газа 9 доступно для рециркуляции в ATR 50, что является более эффективным использованием отходящего газа, вместо его использования в качестве топлива и для других целей (поток 9'). Таким образом, настоящее изобретение позволяет значительно уменьшить количество данного потока отходящего газа 9'. Таким образом достигается повышенная углеродная эффективность способа и установки, а также углеродный выброс. Кроме того, второй обогащенный кислородом поток 11', получаемый в результате электролиза 90, снижает количество энергии, необходимой для приведения в действие ASU 60, что дополнительно способствует повышению эффективности установки. Первый обогащенный водородом поток 19', получаемый из электролиза, также эффективно интегрируется в способ.

Со ссылкой на фиг. 3, проиллюстрирован другой вариант осуществления согласно изобретению, в котором в дополнение к блокам фиг. 2 в способе/установке используют отдельный блок для парового риформинга 100, такой как SMR или eSMR. eSMR, в случае которого тепло вырабатывается посредством резистивного нагрева с использованием источника питания, также может приводиться в действие, как и в блоке

электролиза 90, энергией, обеспечиваемой возобновляемыми источниками, такими как ветреная и солнечная энергия. Отдельный исходный углеводородный газ, такой как природный газ 1', например, отводимый поток из потока природного газа 1, используется в паровом риформинге, в результате чего образуется второй обогащенный водородом поток 19'', который может быть рециркулирован в поток природного газа 1 или объединен с первым потоком водорода 19' из блока электролиза 90. Поток водорода 19'' может подвергаться стадии очистки при адсорбции при переменном давлении (не показано) и/или перед этим подвергаться конверсии водяного газа (не показано) для обогащения синтез-газа из блока парового риформинга 100 водородом.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения синтез-газа для использования в производстве углеводородного продукта, в частности синтетического топлива, включающий стадии:
 - предоставление исходного углеводородного газа,
 - предоставление первого обогащенного кислородом потока посредством пропускания воздуха через воздухоразделительный блок (ASU),
 - проведение автотермического риформинга указанного исходного углеводородного газа в блоке автотермического риформинга (ATR), причем указанный автотермический риформинг включает использование по меньшей мере части указанного первого кислородсодержащего потока,
 - предоставление по меньшей мере части указанного синтез-газа в блок синтеза синтетического топлива для преобразования указанного синтез-газа в указанный углеводородный продукт и получения отходящего газа,
 - рециркуляцию части или всего указанного отходящего газа в расположенный выше по потоку указанный ATR,
 - предоставление первого обогащенного водородом потока и второго обогащенного кислородом потока и добавление по меньшей мере части

указанного первого обогащенного водородом потока к указанному синтез-газу перед введением в указанный блок синтеза синтетического топлива.

2. Способ по п. 1, дополнительно включающий добавление по меньшей мере части указанного второго обогащенного кислородом потока на указанную стадию автотермического риформинга, предпочтительно посредством объединения с указанным первым обогащенным кислородом потоком.
3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что стадию предоставления указанного первого обогащенного водородом потока и указанного обогащенного кислородом потока осуществляют посредством электролиза исходного водного сырья.
4. Способ по одному из п.п. 1 - 3, отличающийся тем, что электролиз осуществляют в блоке твердооксидных электролизных элементов, и указанное исходное водное сырье находится в форме пара, полученного в результате других процессов способа.
5. Способ по одному из п.п. 1 - 4, отличающийся тем, что энергию, необходимую на стадии предоставления первого обогащенного кислородом потока посредством пропускания воздуха через воздухоразделительный блок (ASU) или на стадии электролиза исходного водного сырья, обеспечивают по меньшей мере частично за счет возобновляемых источников, таких как ветреная и солнечная энергия.
6. Способ по одному из п.п. 1 – 5, дополнительно включающий:

- предварительный риформинг исходного углеводородного газа вместе с паровым исходным сырьем в блоке предварительного риформинга перед указанным автотермическим риформингом,

и/или

- очистка исходного углеводородного газа в блоке газоочистки перед указанным автотермическим риформингом и/или перед указанным предварительным риформингом.

7. Способ по одному из п.п. 1 - 6, дополнительно включающий предоставление второго обогащенного водородом потока посредством парового метанового риформинга исходного углеводородного газа, предпочтительно посредством парового метанового риформинга потока исходного углеводородного газа, причем указанный паровой метановый риформинг проводят с помощью eSMR (в реакторе риформинга с электрическим подогревом).

8. Способ по одному из п.п. 1 - 7, дополнительно включающий добавление части указанного обогащенного водородом второго потока в указанный блок синтеза синтетического топлива, предпочтительно в его блок переработки продукта (PWU), и/или в указанный блок газоочистки.

9. Способ по одному из п.п. 1-8, дополнительно включающий объединение указанного первого обогащенного водородом потока с указанным вторым обогащенным водородом потоком для формирования потока водородного

продукта и, при необходимости, добавление части потока водородного продукта в указанный блок синтеза синтетического топлива, предпочтительно в его PWU, и/или в указанный блок газоочистки.

10. Способ по п. 9, дополнительно включающий очистку водорода в блоке очистки водорода, таком как блок адсорбции при переменном давлении (PSA), указанного второго обогащенного водородом потока перед объединением с указанным первым обогащенным водородом потоком.

11. Способ по одному из п.п. 3 – 10, дополнительно включающий:

- увеличение или уменьшение объемного потока рециркулируемого отходящего газа из блока синтеза синтетического топлива в ATR по сравнению со стандартными условиями эксплуатации установки GTL для получения синтез-газа, имеющего отношение $H_2/CO < (H_2/CO)_{\text{станд}}$;
- предоставление указанного первого обогащенного водородом потока и добавление его к указанному синтез-газу для получения конечного синтез-газа с соотношением H_2/CO , равным $(H_2/CO)_{\text{станд}}$;
- добавление указанного второго обогащенного кислородом потока в ATR.

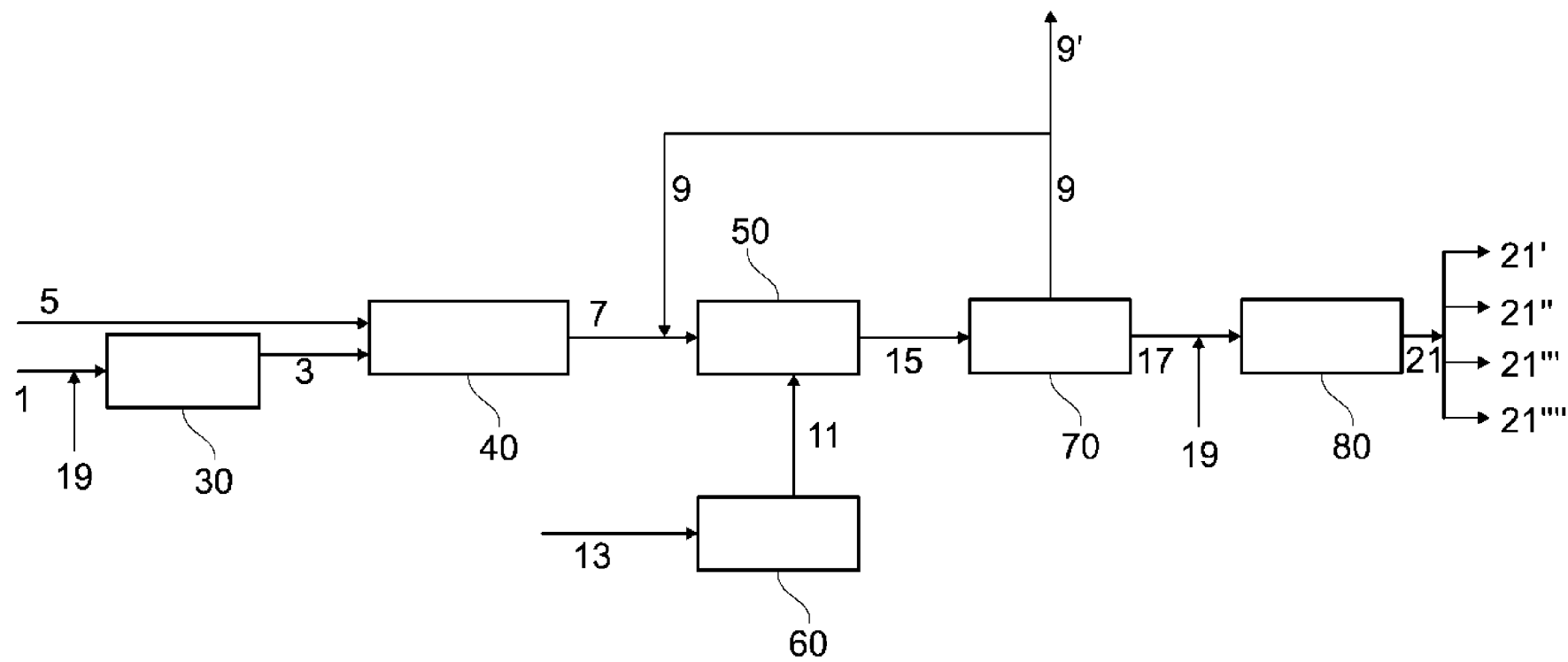
12. Способ по одному из п.п. 3 – 10, дополнительно включающий:

- уменьшение общего S/C-соотношения до нового общего S/C-соотношения, меньшего, чем $(S/C)_{\text{станд}}$;

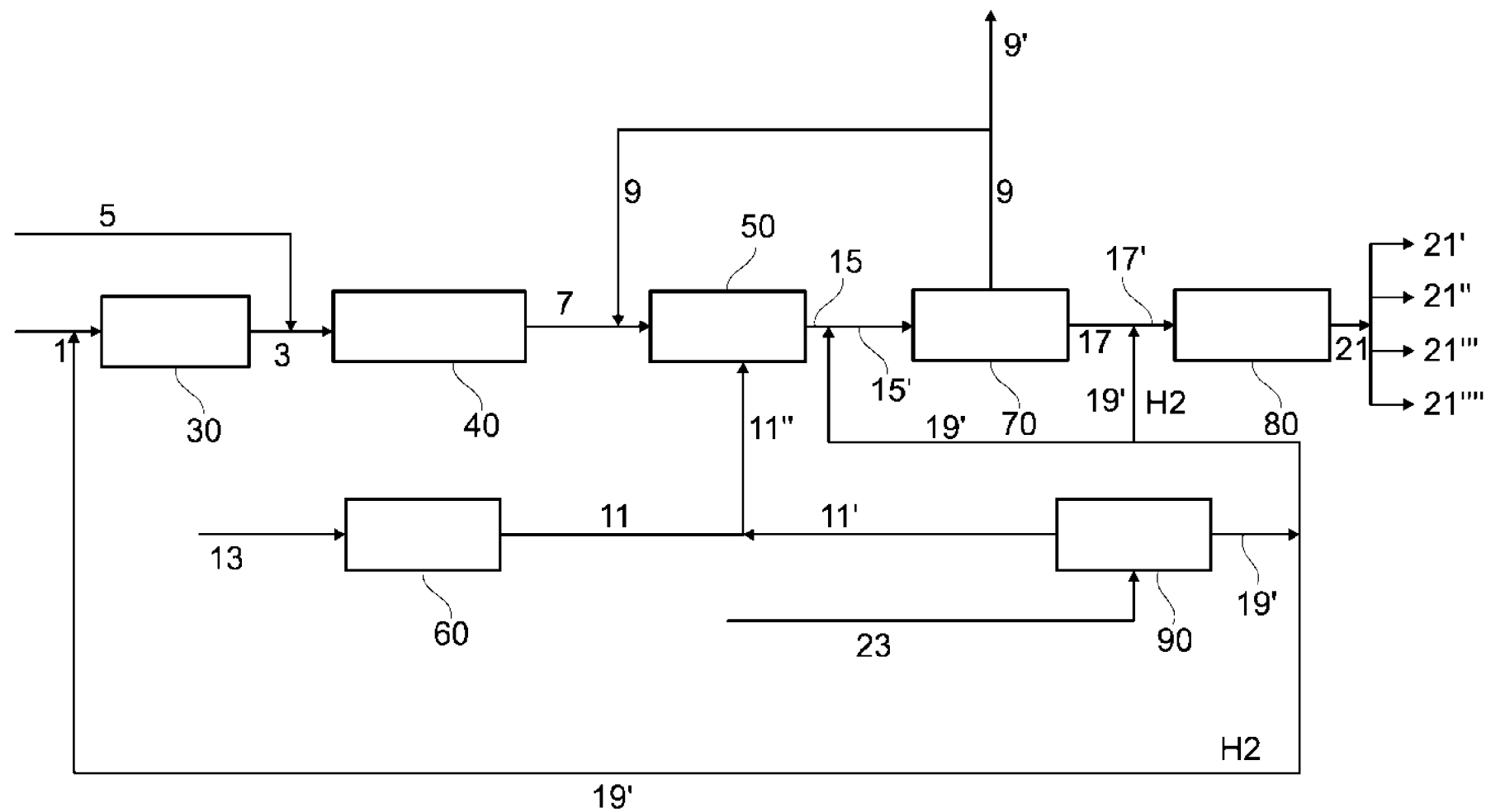
- поддержание объемного потока рециркулируемого отходящего газа неизменным;
 - предоставление указанного первого обогащенного водородом потока и добавление его к указанному синтез-газу для получения конечного синтез-газа с соотношением H_2/CO , равным $(H_2/CO)_{\text{станд}}$;
 - добавление указанного второго обогащенного кислородом потока в ATR.
13. Установка для получения синтез-газа для использования в производстве углеводородного продукта, в частности синтетического топлива, включающая:
- воздухоразделительный блок (ASU), выполненный с возможностью приема воздуха для получения первого обогащенного кислородом потока,
 - блок электролиза, выполненный с возможностью приема исходного водного сырья для получения первого обогащенного водородом потока и второго обогащенного кислородом потока,
 - блок автотермического риформинга (ATR) для парового риформинга исходного углеводородного газа,
 - блок синтеза синтетического топлива, выполненный с возможностью приема по меньшей мере части синтез-газа из указанного блока

автотермического риформинга для преобразования указанного синтез-газа в указанный углеводородный продукт и для получения отходящего газа,

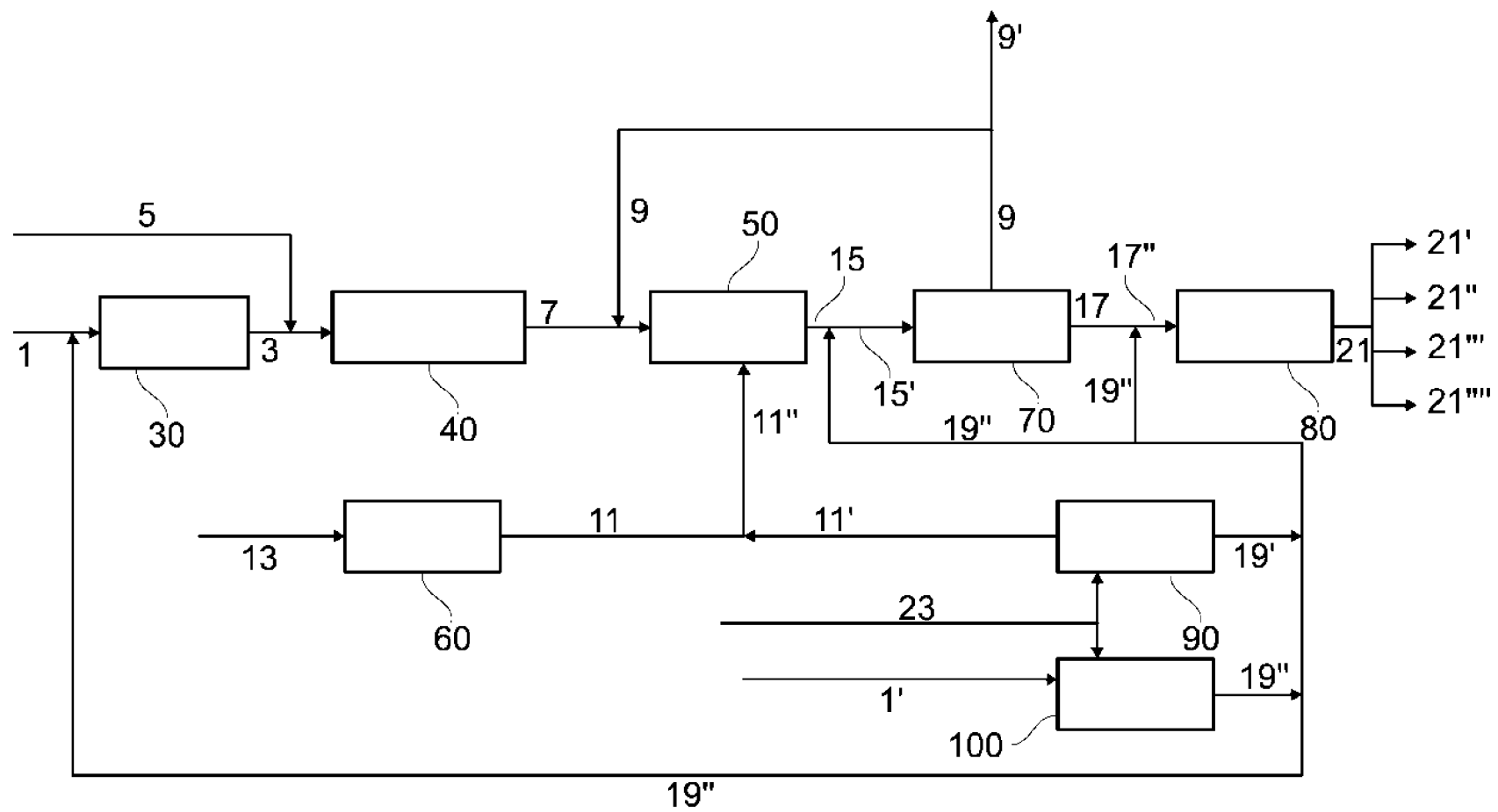
- трубопровод для рециркуляции части или всего указанного отходящего газа в расположенный выше по потоку указанный блок ATR,
- трубопровод для добавления указанного первого обогащенного водородом потока к указанному синтез-газу, выше по потоку от указанного блока синтеза синтетического топлива,
- трубопровод для добавления указанного второго обогащенного кислородом потока, в указанный блок ATR, и/или для объединения с указанным первым обогащенным кислородом потоком,
- при необходимости, блок предварительного риформинга, расположенный выше по потоку от указанного блока автотермического риформинга, и/или блок газоочистки для очистки углеводородного газа, расположенный выше по потоку от указанным блока предварительного риформинга, и/или расположенный выше по потоку от указанного блока автотермического риформинга.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3