

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202392084** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2023.11.14

(51) Int. Cl. *C10G 2/00* (2006.01)
C01B 3/12 (2006.01)
C01B 3/34 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.01.19

(54) **ПРОИЗВОДСТВО СИНТЕЗ-ГАЗА ИЗ CO₂ И ПАР ДЛЯ СИНТЕЗА ТОПЛИВА**

(31) 21153815.2; 21185834.5

(72) Изобретатель:

(32) 2021.01.27; 2021.07.15

Аасберг-Петерсен Ким, Мортенсен
Петер Мёльгаард (DK)

(33) EP

(86) PCT/EP2022/051090

(74) Представитель:

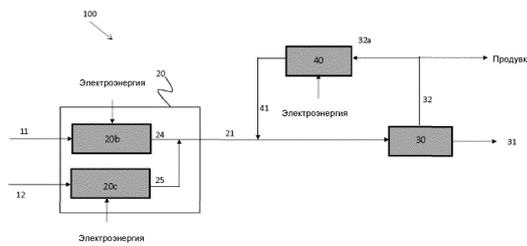
(87) WO 2022/161823 2022.08.04

Беляева Е.Н. (BY)

(71) Заявитель:

ТОПСЕЭ А/С (DK)

(57) Описана система для обеспечения потока углеводородного продукта. Секция электролиза обеспечивает поток синтез-газа из первого сырьевого потока, содержащего CO₂, и второго сырьевого потока, содержащего H₂O, который затем подают в секцию Ф-Т, где его преобразуют в поток углеводородного продукта и поток остаточного газа. Секция электрического парового риформинга выделяет поток остаточного газа и преобразует его во второй поток синтез-газа, который затем рециркулируют по ходу процесса перед секцией Ф-Т. Также предложен способ преобразования первого сырьевого потока, содержащего CO₂, и второго сырьевого потока, содержащего H₂O, в первый поток углеводородного продукта в системе согласно изобретению. Система согласно изобретению может быть объединена с секцией модернизации в установке газожидкостной конверсии (ГЖК).



A1

202392084

202392084

A1

Производство синтез-газа из CO₂ и пар для синтеза топлива

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к системе подачи потока углеводородного продукта. Система содержит секцию Фишера-Тропша (Ф-Т), секцию электролиза, расположенную перед указанной секцией Ф-Т, первый сырьевой поток, содержащий CO₂, подаваемый в секцию электролиза, второй сырьевой поток, содержащий H₂O, подаваемый в секцию электролиза, а также первую секцию электрического парового риформинга. Также предложен способ преобразования первого сырьевого потока, содержащего CO₂, и второго сырьевого потока, содержащего H₂O, в первый поток углеводородного продукта с использованием системы согласно изобретению. Систему можно объединить с секцией обогащения в установке газожидкостной конверсии (ГЖК).

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Установка газожидкостной конверсии (ГЖК) для производства синтетических углеводородов или топлива (например, дизельного топлива, керосина, реактивного топлива, бензино-лигроиновой фракции), например, из природного газа, обычно содержит три основные секции:

- 1) Производство синтез-газа
- 2) Производство сырого продукта из углеводородов путем синтеза Фишера-Тропша
- 3) Обогащение сырого продукта до качества конечного(ых) продукта(ов)

Синтез-газ для производства углеводородов путем синтеза Фишера-Тропша представляет собой смесь преимущественно монооксида углерода и водорода. Этот синтез-газ может также содержать другие компоненты, такие как CO₂, водяной пар, азот и метан, обычно в небольших количествах. На сегодняшний день производство синтез-газа зачастую осуществляется методом автотермического риформинга (АТР) с природным газом или аналогичным углеводородосодержащим сырьем. Кислород для АТР обычно подают из воздуходелительной установки (ВРУ). Этот процесс может выполняться с достаточно высокой углеродной и энергетической эффективностью. Однако часть сырьевого потока неизбежно будет

преобразовываться в углекислый газ, что приведет к негативному влиянию на климат.

Значительный прогресс уже достигнут в разработке и оптимизации технологий производства энергии из возобновляемых источников (например, ветра, солнца). Однако при этом ожидается, что для тяжелого транспорта и авиации топливо на основе углеводородов будет необходимо еще на протяжении многих лет.

На установке ГЖК, которая работает на природном газе с АТР, часть остаточных газов процесса Ф-Т может возвращаться обратно в процесс АТР. Это делается как для регулирования желаемого соотношения H_2/CO в синтез-газе, так и для повышения углеродной эффективности установки ГЖК. При этом в установке, где в качестве сырьевого потока используют CO_2 и H_2O , и в производстве синтез-газа электролизом рециркуляция остаточных газов в электролизные установки является нецелесообразной. Добавление отходящих газов в установку ТОЭ может привести к образованию углерода в блоке электролиза ТОЭ. На установках низкотемпературного электролиза произвести конверсию остаточного газа в синтез-газ не представляется возможным. Следовательно, необходимо найти способ использования остаточных газов для максимального повышения эффективности по углероду (энергоэффективности).

Одним из способов могло бы стать направление остаточного газа в установку парового риформинга для дополнительного производства синтез-газа. Однако паровой риформинг является эндотермической реакцией и требует сгорания значительного количества сырья в печи для получения необходимой энергии. Такое сгорание приведет к дополнительным выбросам углекислого газа и к снижению общей эффективности по углероду. Кроме того, необходимое для сгорания топливо изначально будет производиться путем электролиза с использованием электроэнергии. Это существенно увеличивает энергопотребление установки.

В связи с этим желательно разработать технологию производства синтетических углеводородов, таких как дизельное и авиационное топливо, использующую CO_2 в качестве первичного углеродсодержащего сырья и применяющую возобновляемые источники энергии. Это могло бы снизить влияние

на климат по сравнению с используемыми на сегодняшний день технологиями. В идеале такая технология должна обеспечивать конверсию как можно более значительной части углекислого газа в сырьевом потоке в желаемые конечные продукты, такие как дизельное топливо и керосин.

Соответствующая технология описана в одновременно находящейся на рассмотрении заявке EP20216617.9, поданной заявителем.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В настоящее время неожиданно было обнаружено, что использование электрической установки парового риформинга для конверсии остаточных газов из секции Ф-Т в синтез-газ снижает общие требования к мощности для производства синтез-газа и/или снижает выбросы CO_2 на установке ГЖК. Это удивительно, поскольку такой электрическая установка парового риформинга и сама использует электроэнергию.

Таким образом, в первом аспекте настоящее изобретение относится к системе подачи первого потока углеводородного продукта, причем указанная система содержит:

- секцию Фишера-Тропша (Ф-Т),
- секцию электролиза, расположенную перед указанной секцией Ф-Т,
- первый сырьевой поток, содержащий CO_2 , подаваемый в секцию электролиза,
- второй сырьевой поток, содержащий H_2O , подаваемый в секцию электролиза,
- первую секцию электрического парового риформинга,

причем

- указанная секция электролиза выполнена с возможностью получения первого потока синтез-газа из указанного первого и указанного второго сырьевых потоков,
- указанная секция Ф-Т выполнена с возможностью приема, по меньшей мере, первой части указанного первого потока синтез-газа и его конверсии в первый поток углеводородных продуктов и поток остаточного газа,

- и причем, при необходимости, указанная первая секция электрического парового риформинга выполнена с возможностью приема, по меньшей мере, второй части указанного первого потока синтез-газа и преобразования его во второй поток синтез-газа,
- указанная первая секция электрического парового риформинга выполнена с возможностью приема, по меньшей мере, первой части указанного потока отходящих газов и его конверсии во второй поток синтез-газа,

и причем указанный второй поток синтез-газа предназначен для подачи в секцию Ф-Т, предпочтительно в смеси с первым потоком синтез-газа.

В дополнительном аспекте изобретения предложена установка ГЖК, содержащая описанную здесь систему, причем указанная установка ГЖК дополнительно содержит секцию обогащения, выполненную с возможностью приема первого потока углеводородного продукта и обеспечения потока конечного продукта.

Также предложен способ преобразования первого сырьевого потока, содержащего CO_2 и второго сырьевого потока, содержащего H_2O , в первый поток углеводородного продукта в системе согласно изобретению.

Дополнительные аспекты и подробности изобретения представлены в следующем ниже разделе описания, а также в прилагаемой формуле изобретения и Фигурах.

ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

На Фигурах 1-2 приведены схематические изображения различных вариантов осуществления системы согласно изобретению

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Если не указано иное, приведенные процентные значения содержания газа представляют собой объемные проценты.

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

Частные варианты осуществления изобретения

Изобретение описывает систему подачи первого потока углеводородного продукта

В целом система содержит следующее:

- секцию Фишера-Тропша (Ф-Т),
- секцию электролиза, расположенную перед указанной секцией Ф-Т,
- первый сырьевой поток, содержащий CO_2 , подаваемый в секцию электролиза,
- второй сырьевой поток, содержащий H_2O , подаваемый в секцию электролиза,
- первую секцию электрического парового риформинга.

Эти компоненты системы и их взаимосвязь будут описаны ниже.

Первый сырьевой поток, содержащий CO_2

В секцию электролиза подают первый сырьевой поток, содержащий диоксид углерода. Удобным представляется то, что первый сырьевой поток состоит преимущественно из CO_2 . Удобным представляется то, что первый сырьевой поток CO_2 представляет собой «поток с высоким содержанием 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% от этого сырьевого потока. Источником второго сырьевого потока, содержащего диоксид углерода, может быть один или более потоков выходящих газов из одной или более химических установок. Кроме того, источником первого сырьевого потока, содержащего диоксид углерода, может быть диоксид углерода, полученный из одного или более технологических потоков или из атмосферного воздуха. Другим источником первого сырьевого потока может быть CO_2 , который улавливается или извлекается из газообразных продуктов горения, полученных, например, в огневых нагревателях, установках парового риформинга и/или на электростанциях. Помимо CO_2 , первый сырьевой поток может содержать, например, водяной пар, кислород, азот, оксигенаты, амины, аммиак, монооксид углерода и/или углеводороды.

В соответствии с одним аспектом изобретения первый сырьевой поток содержит незначительное количество углеводородов (обычно метана), предпочтительно в количестве менее 10%, например, менее 5% или наиболее предпочтительно менее 3 об.% указанного первого сырьевого потока.

Перед подачей в секцию электролиза первый сырьевой поток, содержащий диоксид углерода, может быть пропущен через блок очистки CO_2 для удаления примесей, таких как Cl (например, HCl), сера (например, SO_2 , H_2S , COS), Si (например, силоксаны) и/или As. Это обеспечивает защиту находящихся далее по ходу процесса блоков, в частности, последующей секции электролиза.

Второй сырьевой поток, содержащий H_2O

В секцию электролиза подают второй сырьевой поток, содержащий воду (например, в виде водяного пара). Второй сырьевой поток состоит преимущественно из H_2O . Удобным представляется то, что второй сырьевой поток H_2O представляет собой «поток с высоким содержанием H_2O ». Это означает, что большую часть этого потока составляет H_2O , то есть H_2O составляет более 75%, например, более 85%, предпочтительно более 90%, более предпочтительно более 95%, еще более предпочтительно более 99% от этого сырьевого потока.

Одним из источников второго сырьевого потока, содержащего H_2O , является технологический пар, который обычно имеется на промышленных предприятиях. Второй сырьевой поток, содержащий H_2O , также можно получить из других блоков, реакторов или секций системы или установки по настоящему изобретению. В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения водяной пар подают из котла-утилизатора избыточного тепла, используемого для охлаждения потока, выходящего из электрического реактора риформинга.

Помимо H_2O , второй сырьевой поток может, например, содержать азот, аргон, диоксид углерода, водород и/или углеводороды в незначительных количествах.

Третий сырьевой поток, содержащий CO_2

При необходимости третий сырьевой поток, содержащий CO_2 , может направляться в первую секцию электрического парового риформинга в рамках описанной выше системы. Удобно то, что третий сырьевой поток практически

полностью состоит из CO_2 . Все подробности, относящиеся к первому сырьевому потоку, содержащему CO_2 (выше), в равной степени применимы и к третьему сырьевому потоку, содержащему CO_2 . В одной предпочтительной системе в нее подают один сырьевой поток, содержащий CO_2 , который разделяется на первый и третий сырьевые потоки, содержащие CO_2 . Предпочтительно подавать CO_2 в секцию электрического парового риформинга, поскольку это позволяет использовать типичные высокие температуры этой секции для получения CO из CO_2 .

В одном из вариантов осуществления изобретения третий сырьевой поток является частью выходящего потока указанной секции электролиза и, следовательно, будет содержать CO и CO_2 . В этой конфигурации непреобразованный CO_2 из секции электролиза может быть преобразован в CO с более высоким выходом в секции электрического парового риформинга. Этот поток может быть получен, например, из первого или из единственного блока электролиза.

В еще одном варианте осуществления изобретения третий сырьевой поток может содержать H_2 и соответственно является частью выходящего потока указанной секции электролиза. Этот поток может быть получен, например, из второго или из единственного блока электролиза. H_2 может выгодно использоваться в качестве дополнительного сырья при его применении в качестве реагента для реакции конверсии водяного газа CO_2 в соответствии с реакционной схемой. Кроме того, H_2 служит для снижения риска образования углерода, который обычно связан с производством CO .

Секция электролиза

Секция электролиза выполнена с возможностью подачи первого потока синтез-газа (синтетического газа) из первого и указанного второго сырьевого потока.

Секция электролиза может содержать один или более блоков электролиза. Единственный блок электролиза может содержать множество электролизных батарей вместе с соответствующим оборудованием. Секция электролиза при необходимости может дополнительно содержать компрессорные установки и/или смесительные агрегаты.

Электролиз водяного пара и CO_2 протекает согласно реакциям (1) и (2):



Продуктами электролиза реакций (1) и (2) являются H_2 и CO , т.е. основные компоненты синтез-газа.

В некоторых случаях невозможно преобразовать весь CO_2 и/или H_2O в блоке или блоках электролиза. Разделение потока(ов) продукта может происходить по ходу процесса после блока(ов) электролиза с последующей рециркуляцией части или всего непрореагировавшего CO_2 и/или водяного пара на входное отверстие подачи в блок(и) электролиза.

При необходимости (с рециркуляцией или без нее) непрореагировавший CO_2 содержится в первом синтез-газе. Большая часть непрореагировавшего H_2O , как правило, конденсируется по ходу процесса после блоков электролиза, в результате чего лишь небольшое количество H_2O остается в первом синтез-газе (обычно менее 5%, предпочтительно менее 2%).

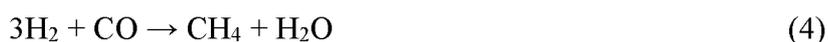
Для проведения обеих вышеуказанных реакций в блоке электролиза необходима электроэнергия. Таким образом, секция электролиза содержит источник электроэнергии, который предпочтительно, по меньшей мере, частично, представляет собой возобновляемые источники энергии, такие как энергия ветра и солнца.

Реакция (1) может протекать в блоке низкотемпературного электролиза, такого как щелочной электролиз (AEL), либо электролиз с полимерным электролитом (PEM). Реакция (1) также может протекать в блоке высокотемпературного электролиза, таком как блок твердооксидного электролиза (ТОЭ). Реакция (2) также может протекать в блоке ТОЭ.

Реакции (1) и (2) могут проходить в отдельных блоках электролиза с отдельными сырьевыми потоками, содержащими, соответственно, водяной пар и CO_2 . В этом случае выходящие потоки из блока парового электролиза и блока электролиза CO_2 объединяются для получения потока синтез-газа. Таким образом, в данном аспекте секция электролиза содержит, по меньшей мере, первый блок

электролиза и второй блок электролиза, причем первый блок электролиза выполнен с возможностью преобразования первого сырьевого потока, содержащего CO_2 в первый поток, содержащий CO , тогда как второй блок электролиза выполнен с возможностью преобразования второго сырьевого потока, содержащего H_2O во второй поток, содержащий H_2 , а указанная секция электролиза дополнительно выполнена с возможностью объединения указанного первого потока, содержащего CO с указанным вторым потоком, содержащим H_2 , с получением указанного первого потока синтез-газа.

Еще один возможный вариант состоит в том, что обе реакции (1) и (2) протекают в одном и том же блоке электролиза с сырьевым потоком, содержащим как водяной пар, так и CO_2 . Таким образом, в системе согласно изобретению секция электролиза может содержать единственный блок электролиза, выполненный с возможностью преобразования указанного первого и указанного второго сырьевого потока в первый поток синтез-газа, и при этом предпочтительно предусмотрено, что первый и упомянутый второй сырьевой потоки должны смешиваться перед их подачей в секцию электролиза. Иными словами, первый и второй сырьевой потоки перерабатываются в одном и том же «единственном» блоке электролиза. В этом случае также могут возникнуть разнообразные иные реакции:



Независимо от того, какой используется тип блока электролиза, обычно не удается добиться полной конверсии ни пара, ни CO_2 . В частности, применительно к конверсии CO_2 на основании риска образования углерода обычно устанавливается ограничение относительно того, насколько высока степень конверсии, которая может быть достигнута, поскольку в противном случае реакция Будуара может протекать по следующей схеме:



Если для H_2O и CO_2 используют один блок электролиза, то реакции разложения CO также устанавливают ограничение относительно допустимой степени конверсии в CO по следующей реакционной схеме:



Образование углерода является нежелательной побочной реакцией.

В этом случае метан (и любой другой углеводород), полученный в реакции (4), проходит непосредственно через секцию Ф-Т и может содержать часть отведенного из секции Ф-Т углеводорода в отходящих газах. Этот углеводород затем проходит конверсию в секции электрического парового риформинга (подробно описанной ниже). Такая организация системы также обеспечивает ее повышенную гибкость и гибкость способа по изобретению.

Один или все блоки электролиза в секции электролиза могут содержать блок твердооксидного электролиза (ТОЭ). Второй блок электролиза (используемый для электролиза второго сырьевого потока подачи H_2O) может представлять собой мембранный блок электролиза со щелочным/ полимерным электролитом, например, щелочной/РЕМ блок электролиза. При электролизе с преобразованием H_2O в H_2 , который основан на жидкой воде, сохраняется теплота испарения воды. Блоки электролиза ТОЭ и щелочного/РЕМ электролиза хорошо известны в данной области, в частности, щелочной/РЕМ электролиз. Например, в заявке WO 2013/131778 описывается ТОЭ- CO_2 . Одним из вариантов осуществления является использование сочетания ТОЭ- CO_2 и щелочного/РЕМ электролиза.

Как уже упоминалось ранее, секция электролиза выполнена с возможностью подачи первого потока синтез-газа (синтетического газа) из первого и указанного второго сырьевого потока. Первый поток синтез-газа может иметь следующий состав (по объему):

- 40-70% H_2 (сухой)
- 10-30% CO (сухой)
- 2 - 30% CO_2 (сухой)
- 0,5-8% CH_4 предпочтительно 0 - 8% CH_4

В соответствии с одним аспектом изобретения электролиз CO_2 может происходить частично. Таким образом, полученный синтез-газ может иметь молярное отношение CO/CO_2 , равное 0,2 или выше. Электролиз может намеренно проводиться так, чтобы образовывалось больше CO , и полученное молярное отношение CO к CO_2 было выше 0,2, например, выше 0,3, или выше 0,4, или 0,5, например, 0,6 или 0,7, или 0,8 или 0,9, что позволит более легко адаптировать

относительное содержание CO, CO₂ и H₂ в получаемом синтез-газе к соответствующему модулю, согласно описанию ниже, для последующей конверсии.

В соответствии с одним аспектом изобретения для очистки потока от электролиза CO₂ может использоваться блок адсорбции с переменным давлением (АПД), блок адсорбции с переменной температурой (АПТ) и/или рециркуляционная компрессорная система. Блок АПД обеспечивает поток с высоким содержанием CO, обычно более 90%, например, более 95% или даже более 99% CO, а также поток с высоким содержанием CO₂, который при низком давлении отводится и, следовательно, может быть сжат и рециркулирован в электролиз CO₂.

Различные операции могут выполняться с первым потоком синтез-газа (и вторым потоком синтез-газа или с объединенными первым и вторым потоками синтез-газа) до его/их подачи в секцию Ф-Т.

В большинстве случаев поток(и) синтез-газа охлаждаются до температуры ниже точки росы с целью конденсации части воды перед направлением потоков синтез-газа в секцию Ф-Т. Также перед направлением синтез-газа в секцию ФТ могут иметь место и другие операции регулировки параметров синтез-газа, такие как удаление части или всего CO₂ или части или всей H₂O.

Требуемое молярное соотношение H₂/CO в объединенном первом и втором синтез-газе называется (H₂/CO)_{Ref}. На входе в секцию Ф-Т показатель (H₂/CO)_{Ref} обычно составляет 1,8 - 2,2, например, 1,9 - 2,1 или около 2.

Синтез-газ направляют из секции электролиза в секцию Ф-Т.

Секция Фишера-Тротиа (Ф-Т)

Секция Ф-Т выполнена с возможностью приема, по меньшей мере, части (т.е. первой части) первого потока синтез-газа и его конверсии в первый поток (сырых) углеводородных продуктов и поток остаточных газов. Поток углеводородного продукта обычно направляют в секцию обогащения для дальнейшей переработки. Состав потока сырого углеводородного продукта из секции Ф-Т зависит от типа катализатора, температуры реакции и т.д., которые используют в процессе Ф-Т.

Секция Ф-Т содержит один или более реакторов Ф-Т. Технология Ф-Т хорошо известна специалистам в данной области, и, в частности, следует упомянуть работу Steynberg A. and Dry M. (Стейнберг А. и Драй М.) “Fischer-Tropsch Technology”, Studies in Surface Sciences and Catalysts («Технология Фишера-Тропша», Исследования в области химии поверхности и катализаторов), том 152.

Этот остаточный газ обычно содержит различные компоненты, такие как H_2 (5-40%), CO (5-40%), CO_2 (10-70%), CH_4 (5-40%), а также различные другие компоненты, такие как C_2 - C_6 парафины и олефины в менее значительных количествах, обычно менее 5% (для каждого компонента).

Секция электрического парового риформинга.

Остаточный газ из секции Фишера-Тропша направляют в секцию электрического парового риформинга. Поэтому первая секция электрического парового риформинга устроена так, чтобы принимать, по меньшей мере, первую часть, а предпочтительно более 70%, более 80%, более 90% или более 95% указанного потока остаточных газов и преобразовывать его во второй поток синтез-газа.

В альтернативном аспекте первая секция электрического парового риформинга выполнена с возможностью приема, по меньшей мере, второй части указанного первого потока синтез-газа и преобразования его во второй поток синтез-газа. Иными словами, первый поток синтез-газа направляют как в секцию Ф-Т, так и в первую секцию электрического парового риформинга. Это позволяет использовать высокие температуры секции электрического парового риформинга, благодаря которым также можно конвертировать часть непрореагировавшего CO_2 в первом потоке синтез-газа в CO в соответствии с блоком обратной конверсии водяного газа, а также перспективный метан паровой конверсии в первом потоке синтез-газа. За счет этого снижается количество нереакционноспособных газов в синтез-газе и повышается эффективность секции Фишера-Тропша.

Первая секция электрического парового риформинга может содержать один или более электрических паровых риформеров. Подходящие электрические паровые риформеры для использования в секции электрического парового

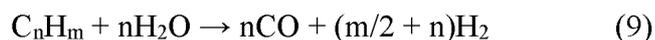
риформинга по настоящему изобретению описаны в одновременно находящимся на рассмотрении заявках WO2019228797 и WO/2019/228798.

В электрическом паровом риформере протекают следующие реакции:



т.е. (7) представляет собой паровую конверсию метана, (8) представляет собой конверсию водяного газа, а обратная реакция (8) представляет собой обратную конверсию водяного газа.

В остаточных газах Ф-Т также могут присутствовать высшие углеводороды (углеводороды с 2 или более атомами углерода). Если это так, то они также преобразуются по следующей реакции:



Реакция (7) весьма эндотермична и требует значительных затрат энергии для достижения желаемой степени конверсии. Предпочтительно, температура на выходе из электрического парового риформера составляет 850°C или выше, например, 900°C или выше, например, 950°C или даже 1000°C или выше.

При необходимости может быть предпочтительнее предварительно очистить остаточный газ перед его направлением в электрический риформер. Остаточный газ может содержать олефины, и в этом случае часть или все олефины могут быть преобразованы в парафины еще до попадания в электрический паровой риформер. Это происходит согласно следующей реакции гидрирования:



Поэтому система по изобретению может дополнительно содержать секцию гидрирования, расположенную в потоке остаточных газов между секцией Ф-Т и первой секцией электрического парового риформинга, причем указанная секция гидрирования выполнена с возможностью гидрирования потока остаточных газов.

Удобно то, что секции гидрирования известны специалистам в данной области. Гидрирование может происходить, например, в адиабатическом реакторе до добавления водяного пара. Подходящий катализатор может содержать медь.

Температура гидрирования может составлять 100°C - 200°C, но возможны и другие уровни температуры.

Остаточный газ также содержит СО. Желательным может оказаться преобразование части СО перед его попаданием в электрический паровой риформер. Это можно осуществить, например, в адиабатическом реакторе конверсии водяного газа в соответствии с реакцией (8). Таким образом, система согласно данному изобретению может дополнительно содержать секцию конверсии СО, расположенную в потоке остаточного газа между секцией Ф-Т и первой секцией электрического парового риформинга, причем указанная секция конверсии СО выполнена с возможностью проведения реакции конверсии водяного газа и/или метанизации на потоке остаточного газа. Удобно то, что секции конверсии СО (в частности, подходящие адиабатические реакторы конверсии водяного газа или реакторы метанизации) известны специалистам в данной области.

Если применяется предварительная обработка остаточных газов, то одним из предпочтительных вариантов осуществления является проведение гидрирования олефинов с последующим добавлением водяного пара и выполнением реакции конверсии водяного газа. Полученный газ, который выходит из реактора конверсии водяного газа, затем направляют в электрический риформер.

Таким образом, система согласно данному изобретению может содержать как секцию конверсии СО, так и секцию гидрирования, расположенную в потоке остаточного газа между секцией Ф-Т и первой секцией электрического парового риформинга, причем в этом случае секция гидрирования расположена перед секцией конверсии СО.

Обработка остаточного газа от реакции Ф-Т, помимо прочего, описана в EP1860063 и в WO2011151012.

Остаточный газ также может содержать высшие углеводороды (углеводороды с 2 или более атомами углерода, такие как этан, пропан и т.д.). Желательным может оказаться удаление или снижение содержания таких высших углеводородов до попадания потока в электрический риформер. Это может осуществляться, например, в адиабатическом блоке предварительного риформинга. В адиабатическом блоке предварительного риформинга высшие

углеводороды преобразуются в соответствии с реакцией (9). В адиабатическом блоке предварительного риформинга обычно также протекают реакции (7) и (8) (включая реакции, обратные им), в результате чего в соответствии с этими реакциями образуется газ, находящийся в химическом равновесии или близком к нему. Адиабатический предварительный риформинг обычно проводится с использованием катализаторов, которые работают на гранулах, где в качестве активного материала применяется никель.

Секция электрического парового риформинга обеспечивает второй поток синтез-газа. Этот второй поток синтез-газа обычно имеет следующий состав (по объему):

- 40-70% H_2 (сухой)
- 10-30% CO (сухой)
- 2 - 20% CO_2 (сухой)
- 0,5-5% CH_4

Второй поток синтез-газа предназначен для подачи в секцию Ф-Т, предпочтительно в смеси с первым потоком синтез-газа.

Блок газожидкостной конверсии (ГЖК)

Настоящее изобретение также предоставляет установку ГЖК, которая содержит описанную в данном документе систему и секцию обогащения. Секция обогащения выполнена с возможностью приема первого потока углеводородного продукта (т.е. «потока сырьевого продукта») и выдачи потока конечного продукта. Поток конечного продукта предпочтительно представляет собой поток дизельного топлива, поток керосина, поток сжиженного нефтяного газа (СНГ), поток бензино-лигроиновой фракции или же два или более из них по отдельности либо вместе.

Поток сырьевого продукта из секции Ф-Т может быть обогащен до желаемых конечных продуктов, таких как керосин, дизельное топливо, бензино-лигроиновая фракция и СНГ.

При необходимости желательными конечными продуктами являются только дизельное топливо, керосин и бензино-лигроиновая фракция. В этом случае сжиженный нефтяной газ может рециркулироваться обратно в установку производства синтез-газа. Однако переработать рециркулированный СНГ в блоке

электролиза без образования углерода не представляется возможным. Вместо этого к СНГ может добавляться водяной пар, и СНГ может перерабатываться в дополнительный синтез-газ, например, в секции электрического парового риформинга в соответствии с реакцией (9). Реакция (9) будет сопровождаться реакцией метанизации и реакцией конверсии водяного газа (8).

Следовательно, если секция обогащения выполнена с возможностью обеспечения потока сжиженного нефтяного газа, то установка ГЖК может дополнительно содержать вторую секцию электрического парового риформинга, выполненную с возможностью приема, по меньшей мере, части указанного потока СНГ и преобразования его в третий поток синтез-газа. Третий поток синтез-газа предназначен для подачи в секцию Ф-Т. Любой образовавшийся СНГ или бензино-лигроиновая фракция могут добавляться в тот же электрический паровой риформер, в который добавляют и остаточный газ.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения первая секция электрического парового риформинга (которая преобразует остаточные газы во второй поток синтез-газа) и вторая секция электрического парового риформинга (которая преобразует СНГ в третий поток синтез-газа) представляют собой один и тот же электрический риформер. Соответственно, первая и вторая секции электрического парового риформинга состоят из комбинированной секции электрического парового риформинга, в которой объединенный поток синтез-газа производится, по меньшей мере, из части указанного потока СНГ и указанной, по меньшей мере, первой части указанного потока остаточных газов, при этом объединенный поток синтез-газа предназначен для подачи в секцию Ф-Т в качестве указанного второго потока синтез-газа.

В некоторых случаях, СНГ может содержать каталитические яды, такие как сера. В этом случае перед соответствующим электрическим паровым риформером сера удаляется. Если СНГ содержит олефины, их можно преобразовать перед его попаданием в электрический риформер с использованием реакции (10).

Также желательным может оказаться выполнение конверсии всех или части высших углеводородов в СНГ, что позволит снизить вероятность образования углерода в электрическом риформере. В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения этого можно достичь с применением адиабатического

блока предварительного риформинга. В адиабатическом блоке предварительного риформинга высшие углеводороды реагируют с водяным паром в соответствии с реакцией (9). Реакции (7) и (8) также будут протекать в адиабатическом блоке предварительного риформинга. Обычно адиабатический блок предварительного риформинга работает при температурах 350°C - 550°C. Поток, выходящий из адиабатического блока предварительного риформинга, направляют в электрический риформер.

В некоторых случаях, бензино-лигроиновая фракция может не являться желаемым конечным продуктом. В этом случае бензино-лигроиновая фракция может рециркулироваться обратно в установку получения синтез-газа для дополнительного производства синтез-газа аналогично тому, как это делается с описанным выше СНГ.

Способы

Настоящее изобретение также предоставляет способ преобразования первого сырьевого потока, содержащего CO₂, и второго сырьевого потока, содержащего H₂O, в первый поток углеводородного продукта в системе в соответствии с описанием в настоящем документе. С учетом соответствующих изменений, все подробности описанной выше системы применимы и к этому способу по изобретению.

Способ включает следующие общие этапы:

- преобразование указанного первого и указанного второго сырьевых потоков в первый поток синтез-газа в указанной секции электролиза,
- подача, по меньшей мере, первой части указанного первого потока синтез-газа в секцию Ф-Т и его преобразование в первый поток углеводородных продуктов и поток остаточных газов,
- при необходимости, подачу, по меньшей мере, второй части указанного первого потока синтез-газа в первую секцию электрического парового риформинга и его преобразование во второй поток синтез-газа,
- подачу, по меньшей мере, части указанного потока остаточных газов в указанную первую секцию электрического парового риформинга и его преобразование во второй поток синтез-газа, и

- подачу второго потока синтез-газа в секцию Ф-Т, предпочтительно в смеси с первым потоком синтез-газа.

В способе по изобретению на входе в секцию Ф-Т показатель $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{Ref}}$ обычно составляет 1,8 - 2,2, например, 1,9 - 2,1 или около 2.

Чтобы снизить выбросы углерода, производимые этим процессом, электроэнергия, необходимая для питания секции электролиза и/или секции электрического парового риформинга, может обеспечиваться, по меньшей мере, частично, за счет возобновляемых источников, таких как энергия ветра и солнца.

Настоящее изобретение также описывает способ получения потока конечного продукта (т.е. потока очищенного продукта), такого как поток дизельного топлива, поток керосина, поток СНГ или поток бензино-лигроиновой фракции, причем указанный способ включает выполнение описанного выше способа с последующим обогащением первого потока углеводородных продуктов (в секции обогащения) и получение потока конечного продукта за счет использования секции обогащения.

Подробное описание Фигур

Фигура 1 демонстрирует схематическую систему 100 согласно изобретению. Первый сырьевой поток 11, содержащий CO_2 (и предпочтительно представленный чистым CO_2), поступает в секцию 20 электролиза. В этом варианте осуществления изобретения секция 20 электролиза содержит, по меньшей мере, первый блок 20b электролиза и второй блок 20c электролиза. Первый блок 20b электролиза принимает первый сырьевой поток 11 и выполнен с возможностью преобразования этого первого сырьевого потока 11 в первый поток 24, содержащий CO.

Аналогичным образом, второй сырьевой поток 12, содержащий H_2O , подают в секцию 20 электролиза, в частности, в находящийся в ней второй блок 20c электролиза. Второй блок 20c электролиза принимает второй сырьевой поток 12 и преобразует его во второй поток 25, содержащий H_2 .

Первый поток 24, содержащий CO, объединяют со вторым потоком 25, содержащим H_2 , например, в компрессорной установке для получения первого потока 21 синтез-газа. В этом варианте осуществления весь первый поток 21

синтез-газа подают в секцию 30 Ф-Т, где его преобразуют в первый поток 31 углеводородного продукта и поток 32 остаточного газа.

Первый углеводородный поток 31 направляют в секцию обогащения (не показана на Фиг. 1) для дальнейшей переработки.

Поток 32 остаточного газа частично очищают, а часть 32а подают в первую секцию 40 электрического парового риформинга. Эту первую часть 32а потока 32 остаточного газа преобразуют во второй поток 41 синтез-газа в первой секции 40 электрического парового риформинга. Второй поток 41 синтез-газа предназначен для подачи в секцию 30 Ф-Т на ее входе, где он может перерабатываться в дополнительный поток 31 углеводородных продуктов и поток 32 остаточного газа. Как показано на Фиг. 1, второй поток 41 синтез-газа предпочтительно предусмотрен для подачи в секцию 30 Ф-Т в смеси с первым потоком 21 синтез-газа.

На Фиг. 2 показана система, аналогичная той, что продемонстрирована на Фиг. 1. На Фиг. 2 секция 20 электролиза содержит единственный блок 20а электролиза, который выполнен с возможностью преобразования первого 11 и второго 12 сырьевого потоков в первый поток 21 синтез-газа. Предпочтительно первый 11 и второй 12 сырьевые потоки предназначены для смешивания перед их подачей в секцию 20, 20а электролиза.

Во всех описанных выше вариантах осуществления электроэнергию, предпочтительно из возобновляемого источника, подают в секцию 20 электролиза и на первую секцию 40 электрического парового риформинга.

Хотя изобретение было описано со ссылкой на ряд аспектов и вариантов его осуществления, специалисты в данной области могут комбинировать элементы из отдельных аспектов, оставаясь при этом в пределах объема изобретения, определение которого предусмотрено в формуле изобретения.

Формула изобретения

1. Система (100) для подачи первого потока углеводородного продукта, причем указанная система (100) содержит следующее:

- секцию (30) Фишера-Тропша (Ф-Т),
- секцию (20) электролиза, расположенную по ходу процесса перед упомянутой секцией (30) Ф-Т,
- первый сырьевой поток (11), содержащий CO_2 , поступающий в секцию (20) электролиза,
- второй сырьевой поток (12), содержащий H_2O , поступающий в секцию (20) электролиза,
- первую секцию (40) электрического парового риформинга,

отличающаяся тем, что

- указанная секция (20) электролиза выполнена с возможностью обеспечения первого потока (21) синтез-газа из указанного первого (11) и указанного второго (12) сырьевых потоков,
- указанная секция (30) Ф-Т выполнена с возможностью приема, по меньшей мере, первой части указанного первого потока (21) синтез-газа и преобразования его в первый поток углеводородных продуктов (31) и в поток остаточных газов (32),
- и причем - при необходимости - указанная первая секция (40) электрического парового риформинга выполнена с возможностью приема, по меньшей мере, второй части указанного первого потока (21) синтез-газа и преобразования его во второй поток (41) синтез-газа,
- указанная первая секция (40) электрического парового риформинга выполнена с возможностью приема, по меньшей мере, первой части (32а) указанного потока остаточных газов (32) и преобразования его во второй поток (41) синтез-газа,

и причем указанный второй поток (41) синтез-газа предназначен для подачи в секцию (30) Ф-Т, предпочтительно в смеси с первым потоком (21) синтез-газа.

2. Система по п. 1, **отличающаяся тем**, что секция (20) электролиза содержит один блок (20а) электролиза, выполненный с возможностью преобразования указанного первого (11) и указанного второго (12) сырьевых потоков в первый поток (21) синтез-газа, предпочтительно причем указанный первый (11) и указанный второй (12) сырьевые потоки предназначены для смешивания перед их подачей в секцию (20) электролиза.

3. Система по п. 1, **отличающаяся тем**, что секция (20) электролиза содержит, по меньшей мере, первый блок (20b) электролиза и второй блок (20с) электролиза, причем первый блок (20b) электролиза выполнена с возможностью преобразования первого сырьевого потока (11), содержащего CO_2 , в первый поток (24), содержащий CO , а второй блок (20с) электролиза выполнен с возможностью преобразования второго сырьевого потока (12), содержащего H_2O , во второй поток (25), содержащий H_2 , и причем указанная секция (20) электролиза дополнительно выполнена с возможностью объединения указанного первого потока (24), содержащего CO , с указанным вторым потоком (25), содержащим H_2 , с получением указанного первого потока (21) синтез-газа.

4. Система по любому из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем**, что один или все блоки (20а, 20b, 20с) электролиза в секции (20) электролиза представляют собой блок твердооксидного электролиза (ТОЭ).

5. Система по любому из предшествующих пунктов 1 или 3 - 4, **отличающаяся тем**, что второй блок (20с) электролиза представляет собой мембранный блок электролиза со щелочным/полимерным электролитом, например, щелочной/РЕМ блок электролиза.

6. Система по любому из предшествующих пунктов, дополнительно содержащая секцию гидрирования, расположенную в потоке (32) остаточных газов между секцией (30) Ф-Т и первой секцией (40) электрического парового риформинга, причем указанная секция гидрирования выполнена с возможностью гидрирования потока (32) остаточного газа.

7. Система по любому из предшествующих пунктов, дополнительно содержащая секцию конверсии CO , расположенную в потоке (32) остаточных газов между секцией (30) Ф-Т и первой секцией (40) электрического парового риформинга, причем указанная секция конверсии CO выполнена с возможностью

осуществления реакции конверсии водяного газа и/или метанизации на потоке (32) остаточного газа.

8. Система по любому из предшествующих пунктов, содержащая секцию конверсии СО и секцию гидрирования, расположенную в потоке (32) остаточных газов между секцией (30) Ф-Т и первой секцией (40) электрического парового риформинга, причем секция гидрирования расположена по ходу процесса перед секцией конверсии СО.

9. Система по любому из предшествующих пунктов, дополнительно содержащая котел-утилизатор избыточного тепла, выполненный с возможностью охлаждения второго потока (41) синтез-газа из первой секции (40) электрического парового риформинга, и в которой водяной пар, подаваемый из указанного котла-утилизатора избыточного тепла, подают в качестве второго сырьевого потока (12).

10. Система по любому из предшествующих пунктов, дополнительно содержащая третий сырьевой поток, содержащий СО₂, поступающий в первую секцию (40) электрического парового риформинга.

11. Система по п. 10, **отличающаяся тем**, что указанный третий сырьевой поток дополнительно содержит Н₂.

12. Установка ГЖК, содержащая систему по любому из предшествующих пунктов, причем указанная установка ГЖК дополнительно содержит секцию (50) обогащения, выполненную с возможностью приема первого потока (31) углеводородного продукта и выдачи потока (51) конечного продукта, причем этот поток (51) конечного продукта предпочтительно представляет собой поток дизельного топлива, поток керосина, поток сжиженного нефтяного газа (СНГ) или поток бензино-лигроиновой фракции.

13. Установка ГЖК по п. 12, **отличающаяся тем**, что секция (50) обогащения выполнена с возможностью подачи потока (51а) СНГ, и причем указанная установка ГЖК дополнительно содержит вторую секцию (60) электрического парового риформинга, выполненную с возможностью приема, по меньшей мере, части указанного потока (51а) СНГ и преобразования его в третий поток (61) синтез-газа.

14. Установка ГЖК по п. 13, **отличающаяся тем**, что первая (40) и вторая (60) секции электрического парового риформинга состоят из комбинированной секции электрического парового риформинга, в которой объединенный поток синтез-газа получают из, по меньшей мере, части указанного потока (51а) СНГ и указанной, по меньшей мере, первой части указанного потока (32) остаточного газа, причем объединенный поток синтез-газа предназначен для подачи в секцию Ф-Т в качестве указанного второго потока (41) синтез-газа.

15. Способ конверсии первого сырьевого потока (11), содержащего CO_2 , и второго сырьевого потока (12), содержащего H_2O , в первый поток (31) углеводородного продукта в системе (100) по любому из пп. 1 - 11, причем указанный способ включает следующие этапы:

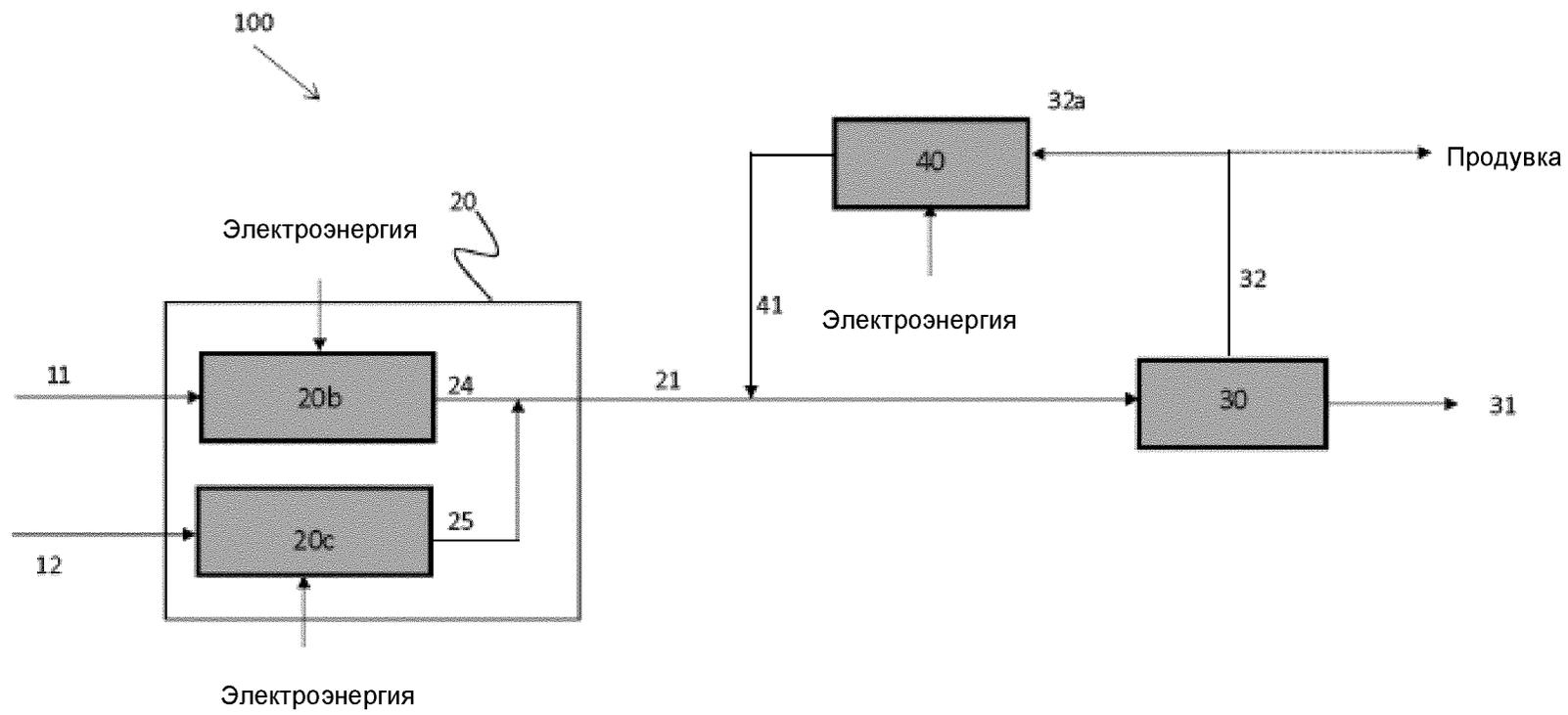
- преобразование указанного первого (11) и указанного второго (12) сырьевых потоков в первый поток (21) синтез-газа в указанной секции (20) электролиза,
- подачу, по меньшей мере, первой части указанного первого потока (21) синтез-газа в указанную секцию (30) Ф-Т и преобразование его в первый поток (31) углеводородного продукта и поток (32) остаточного газа,
- при необходимости, подачу, по меньшей мере, второй части указанного первого потока (21) синтез-газа в первую секцию (40) электрического парового риформинга и преобразование его во второй поток (41) синтез-газа,
- подачу, по меньшей мере, части указанного потока (32) остаточных газов в указанную первую секцию (40) электрического парового риформинга и преобразование его во второй поток (41) синтез-газа, и
- подачу второго потока (41) синтез-газа в секцию (30) Ф-Т, предпочтительно в смеси с первым потоком (21) синтез-газа.

16. Способ по п. 15, в котором первый сырьевой поток (11), содержащий CO_2 , содержит незначительное количество углеводородов, предпочтительно в количестве менее 10%, например, менее 5%, или наиболее предпочтительно менее 3 об.% указанного первого сырьевого потока.

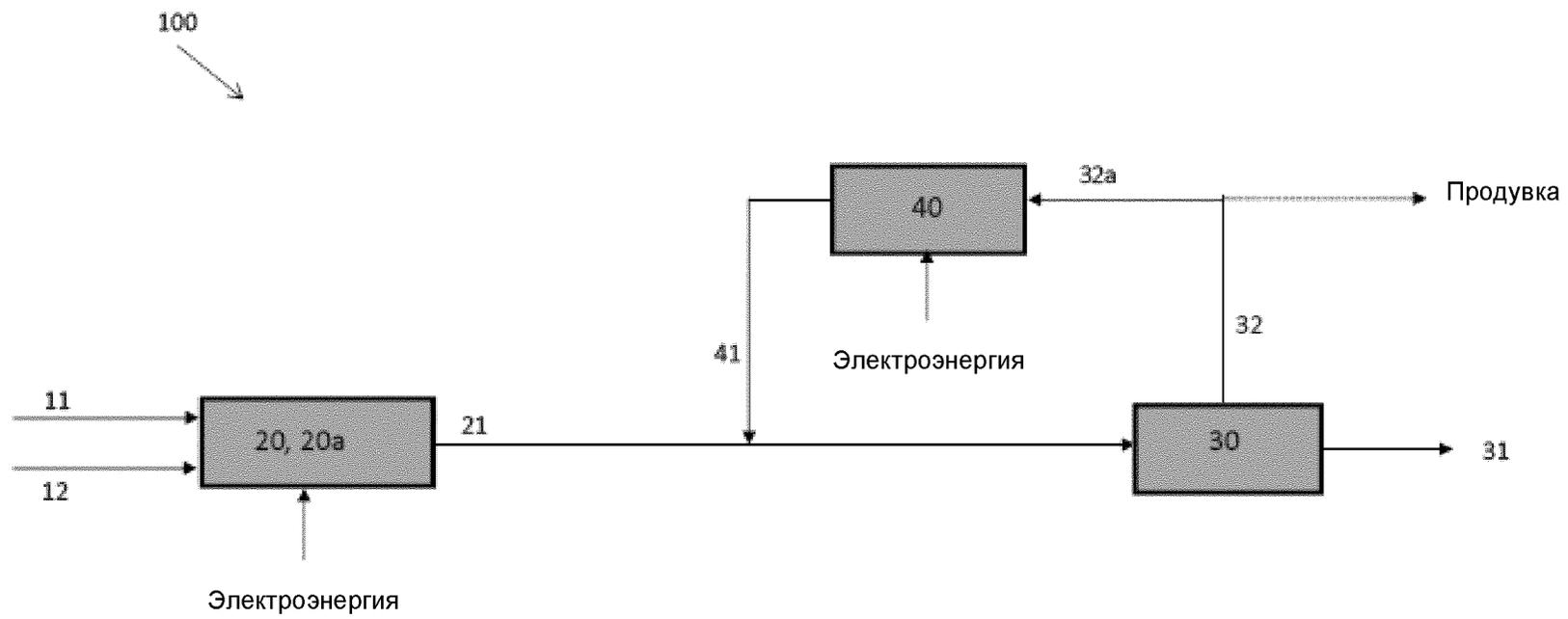
17. Способ по любому из пп. 15 - 16, **отличающийся тем**, что соотношение H_2/CO в синтез-газе на входе в секцию (30) Ф-Т составляет 1,8 - 2,2, например, 1,9 - 2,1, или около 2,0.

18. Способ по любому из пп. 15 - 17, **отличающийся тем**, что электроэнергия, необходимая для питания секции (20) электролиза и/или секции (40) электрического парового риформинга, обеспечивается, по меньшей мере, частично возобновляемыми источниками, такими как ветер и солнечная энергия.

19. Способ получения потока (51) конечного продукта, такого как поток дизельного топлива, поток керосина, поток сжиженного нефтяного газа или поток бензино-лигроиновой фракции, причем указанный способ включает выполнение способа по любому из пп. 15 - 18 с последующим обогащением первого потока (31) углеводородного продукта и обеспечение потока (51) конечного продукта за счет применения секции (50) обогащения.



Фиг. 1



Фиг. 2