



(51) МПК
C10G 2/00 (2006.01)
C07C 1/02 (2006.01)
C07C 1/04 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010153594/04, 07.05.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 07.05.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 28.05.2008 DE 102008025577.7

(43) Дата публикации заявки: 10.07.2012 Бюл. № 19

(45) Опубликовано: 10.01.2014 Бюл. № 1

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 2003/0018086 A1, 23.01.2003. US 2005/0197411 A1, 08.09.2005. US 2005/0197410 A1, 08.09.2005. EP 1860063 A1, 28.11.2007. WO 03/035590 A1, 01.05.2003. WO 2005/005576 A1, 20.01.2005. RU 2316530 C2, 10.02.2008. RU 2334780 C2, 27.09.2008.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 28.12.2010

(86) Заявка РСТ:
 EP 2009/003250 (07.05.2009)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2009/152895 (23.12.2009)

Адрес для переписки:

103735, Москва, ул.Ильинка, 5/2, ООО
 "Союзпатент", пат.пов. О.И.Воль, рег. № 1101

(72) Автор(ы):

МЕНЦЕЛЬ Йоханнес (DE)

(73) Патентообладатель(и):

ТИССЕНКРУПП УДЕ ГМБХ (DE)

(54) СПОСОБ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу осуществления синтеза Фишера-Тропша. Описан способ осуществления синтеза Фишера-Тропша, в котором: неочищенный газ, содержащий СО и Н₂, полученный при газификации угля, обессеривают и затем в качестве исходного газа подают в устройство (3) для синтеза Фишера-Тропша, в котором посредством каталитических реакций из оксида углерода и водорода образуются углеводороды, при этом углеводороды отводят

в виде жидких продуктов (4), газовый поток, содержащий СО и СО₂, выходящий из устройства (3) для синтеза Фишера-Тропша, сжимают и подают на участок (6) конверсии, на котором СО превращают водяным паром в Н₂ и СО₂, и выходящий с участка (6) конверсии после очистки (9, 14) газ, из которого удалены СО₂ и/или другие компоненты, кроме Н₂, отводится обратно в качестве газа с высоким содержанием Н₂ вместе с обессеринным исходным газом в устройство (3) для синтеза Фишера-Тропша, отличающийся

тем, что частичный поток (8) обессеринного исходного газа отводят и подают перед компрессором (5) в контур с циркулирующим газовым потоком и что в газовом потоке, подаваемом в устройство (3) для синтеза Фишера-Тропша, задают молярное соотношение между H_2 и CO , составляющее не менее 1,5:1. Также описана установка для осуществления указанного выше способа, содержащая: устройство (3) для синтеза Фишера-Тропша с реактором и устройством для отделения жидких продуктов, предвключенное устройство (2) для обессеривания образовавшегося при газификации (1) угля неочищенного газа с содержанием CO и H_2 , устройство для возврата выходящего из устройства (3) для синтеза Фишера-Тропша газового потока в обессеринный исходный газ, направляемый в устройство (3) для синтеза Фишера-Тропша,

при этом устройство для возврата газового потока содержит компрессор (5), работающий на водяном паре, конвертер (6) для превращения CO в H_2 и CO_2 и устройство (9, 14) для удаления CO_2 из циркулирующего по контуру газового потока, отличающаяся тем, что устройство для возврата газового потока сообщено с магистралью для подачи обессеринного исходного газа через ответвительную магистраль (8), при этом ответвительная магистраль (8) соединена перед компрессором (5) в направлении потока с возвратным устройством, и что в газовом потоке, подаваемом в устройство (3) для синтеза Фишера-Тропша, может задаваться молярное соотношение между H_2 и CO , составляющее не менее 1,5:1. Технический результат - увеличение выхода продукта без существенного удорожания аппаратного оформления. 2 н. и 8 з.п. ф-лы, 2 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C10G 2/00 (2006.01)
C07C 1/02 (2006.01)
C07C 1/04 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2010153594/04, 07.05.2009**

(24) Effective date for property rights:
07.05.2009

Priority:

(30) Convention priority:
28.05.2008 DE 102008025577.7

(43) Application published: **10.07.2012 Bull. 19**

(45) Date of publication: **10.01.2014 Bull. 1**

(85) Commencement of national phase: **28.12.2010**

(86) PCT application:
EP 2009/003250 (07.05.2009)

(87) PCT publication:
WO 2009/152895 (23.12.2009)

Mail address:

**103735, Moskva, ul.II'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", pat.pov. O.I.Vol', reg. № 1101**

(72) Inventor(s):

MENTsEL' Jokhannes (DE)

(73) Proprietor(s):

TISSENKRUPP UDE GMBKh (DE)

(54) FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS METHOD

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: described is a Fischer-Tropsch synthesis method where: raw gas containing CO and H₂, obtained from coal gasification, is desulphurised and then fed as starting gas into a Fischer-Tropsch synthesis apparatus (3) in which hydrocarbons are formed via catalytic reactions from carbon monoxide and hydrogen, wherein the hydrocarbons are removed in form of liquid products (4), a gas stream containing CO and CO₂, coming out of the Fischer-Tropsch synthesis apparatus (3) is compressed and fed into a conversion area (6) in which CO is converted with steam to H₂ and CO₂ and gas coming out of the conversion area (6) after purification (9, 14), from which CO₂ and/or other components except H₂ are removed, is fed back as gas with high content of H₂ together with the desulphurised starting gas into the Fischer-Tropsch synthesis apparatus (3), characterised by

that a partial stream (8) of the desulphurised starting gas is removed and fed before a compressor (5) into a loop with a circulation gas stream and that in the gas stream fed into the Fischer-Tropsch synthesis apparatus (3), molar ratio of H₂ to CO is set at least equal to 1.5:1. Also described is an installation for carrying out said method, said installation comprising: a Fischer-Tropsch synthesis apparatus (3) with a reactor and an apparatus for separating liquid products, a pre-switched on apparatus (2) for desulphuration of raw gas containing CO and H₂, which is formed during coal gasification (1), an apparatus for returning the gas stream coming from the Fischer-Tropsch synthesis apparatus (3) into the desulphurised starting gas, fed into the Fischer-Tropsch synthesis apparatus (3), wherein the apparatus for returning the gas stream has a compressor (5) which operates on steam from a converter (6) for converting CO to H₂ and CO₂ and an apparatus (9, 14) for removing CO₂ from the circulating gas stream, characterised by that the

apparatus for returning the gas stream is linked to with a main line for feeding desulphurised starting gas through a branching line (8), wherein the branching line (8) is connected before the compressor (5) in the direction of flow with the returning apparatus, and that in the gas stream fed into the

Fischer-Tropsch synthesis apparatus (3), molar ratio of H_2 to CO can be at least 1.5:1.

EFFECT: high output of the product without considerably increasing the cost of the equipment.

10 cl, 2 dwg

R U 2 5 0 3 7 0 6 C 2

R U 2 5 0 3 7 0 6 C 2

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к способу осуществления синтеза Фишера-Тропша.

Уровень техники

5 Способ осуществления синтеза Фишера-Тропша, применяемый для получения углеводородов, известен на протяжении многих десятилетий и подробно описан, например, в Энциклопедии технической химии Ульмана (Ullmanns Encyklopädie der
10 technischen Chemie), 4-е издание, 14, 329 и последующие, изд. Chemie. г. Вайнхайм, 1977 г. В этом способе неочищенный газ, которым в большинстве случаев служит синтез-газ, получаемый газификацией угля и состоящий после частичного окисления коксующегося угля преимущественно из оксида углерода (CO) и водорода (H₂), превращают в результате гетерогенного катализа в жидкие углеводороды. Наряду с
15 остаточным газом после синтеза Фишера-Тропша образуются в виде жидких продуктов, в частности, алифатические соединения и олефины. На фоне непрерывного удорожания очищенных нефтепродуктов в последние годы снова возросло значение синтеза Фишера-Тропша.

В эксплуатируемых в настоящее время установках с устройством для синтеза Фишера-Тропша с использованием преимущественно железосодержащих
20 катализаторов в реакторе этого устройства необходимо обеспечить для оптимального выхода состав газа с молярным соотношением между H₂ и CO, равным ок. 2:1. Для лучшего использования содержащихся в исходном газе компонентов CO и H₂ часть произведенного при синтезе Фишера-Тропша газа сжимают и возвращают в поток исходного газа. Соотношение при возврате выбирают таким образом, чтобы
25 рециркулировало до двукратного количества исходного газа. Соотношение возврата ограничивают с учетом того, что при повторном возврате доля инертных газов, таких как азот, аргон и двуокись углерода (CO₂), последовательно возрастает, вследствие чего дополнительный возврат становится экономически нецелесообразным, В
30 частности, непропорционально высоко возрастает содержание CO₂ в технологическом газе, так как во время синтеза Фишера-Тропша часть используемого CO превращается в CO₂. Это ограничивает выход используемого неочищенного газа до соотношений возврата менее 2,5, причем оставшаяся часть газа, в котором постоянно
35 содержатся CO и H₂, выводится из процесса.

Молярное соотношение между H₂ и CO в полученном при газификации угля синтез-газе составляет ок. 1:3 и, следовательно, в принципе не пригодно для прямой подачи в
40 реактор для синтеза Фишера-Тропша. Поэтому с учетом конструкции современного оборудования частичный поток неочищенного газа очищают перед его подачей в устройство для синтеза Фишера-Тропша, при этом предварительная обработка технологического газа проводится по существу на участке обессеривания и участке конверсии CO. При этом различают между серосодержащей конверсией (Sour-Shift) и обессеринной конверсией (Sweet-Shift). В обоих случаях молярное соотношение
45 между H₂ и CO в технологическом газе достигается за счет того, что доли содержащегося CO вступают в реакцию с водяным паром и образуют H₂ и CO₂.

Поскольку при осуществлении способа, в числе прочего, для обеспечения необходимой мощности компрессора расход энергии является относительно высоким, то для улучшения энергетического баланса обычно направляют частичный поток
50 остаточного газа, полученного при синтезе Фишера-Тропша, на участок регенерации энергии. Здесь посредством одной или нескольких газовых турбин в сочетании с одним или несколькими генераторами вырабатывается электрический ток, который снова подается в установку во время ее работы.

На этом фоне задачей изобретения является создание способа, повышающего выход используемого газа, полученного при газификации угля, без существенного удорожания аппаратного оформления по сравнению с уровнем техники.

Раскрытие изобретения

5 Предметом изобретения и решением указанной задачи является способ по пункту 1 формулы изобретения. В способе согласно изобретению неочищенный газ, содержащий СО и Н₂, полученный при газификации угля, обессеривают и затем в качестве исходного газа направляют непосредственно в устройство для синтеза Фишера-Тропша, в котором в результате каталитических реакций из оксидов углерода и водорода получают углеводороды. Углеводороды отделяют в виде жидких
10 продуктов. Газовый поток, содержащий СО и СО₂, выходящий из устройства для синтеза Фишера-Тропша, сжимают и подают на участок конверсии, на котором СО превращают с помощью водяного пара в Н₂ и СО₂. Выходящий с участка конверсии
15 газ, после своей очистки от СО₂ и/или других компонентов за исключением Н₂, в виде газа с высоким содержанием водорода направляют вместе с обессеринным исходным газом в устройство для синтеза Фишера-Тропша. При этом оказалось оптимальным, что в результате прямой подачи обессеринного неочищенного газа затраты на
20 обессеривание снижаются, так как приходится обессеривать только неконвертированный газ. Кроме того, содержание СО в технологическом газе на входе на участок конверсии составляет по технологической причине менее 20%. Поэтому достаточно оборудовать участок конверсии лишь одним реактором. В традиционных способах доля СО на входе на участок конверсии составляет более 50%,
25 вследствие чего здесь требуются для конверсии второй реактор и теплообменник.

Если доля водорода, содержащегося в отводимом обратном газе, не достаточна для обеспечения требуемого состава исходного газа для синтеза Фишера-Тропша, то согласно варианту выполнения способа по пункту 2 формулы изобретения может
30 быть отведен частичный поток обессеринного исходного газа и подан перед компрессором в контур с циркулирующим газовым потоком. Благодаря этому возможно увеличить долю Н₂ в газовом потоке, подаваемом в реактор для синтеза Фишера-Тропша.

В этом газовом потоке молярное соотношение Н₂:СО задается не менее 1,5:1. С
35 учетом выхода продукта при синтезе Фишера-Тропша предпочтительным соотношением является 2:1.

При очистке газа существуют разные способы удаления СО₂ из отводимого газа. Очистка газового потока, выходящего с участка конверсии, может состоять из одного
40 промывания газа. Такой способ согласно изобретению обеспечивает более высокий выход неочищенного газа, так как получаемый в устройстве синтеза Фишера-Тропша СО₂ почти полностью удаляется из регенерированного газа, полученного синтезом Фишера-Тропша, в результате чего поток газа в контуре уменьшается. По сравнению с имеющимися технологическими концепциями это обеспечивает большее
45 обогащение технологического газа компонентами инертного газа, что впоследствии приводит к тому, что концентрация СО и Н₂ в отводимом из синтеза Фишера-Тропша остаточном газе является значительно ниже, чем при действующих концепциях.

Согласно другому варианту способа предусмотрено, чтобы от выходящего из
50 устройства для синтеза Фишера-Тропша газового потока отводился частичный поток, который должен предупредить слишком большое обогащение легких углеводородов и компонентов инертного газа. Отведенный частичный поток подается в газовую турбину для регенерации энергии.

В результате предусмотренного изобретением расположением технологических участков либо возрастает выход продукта при синтезе Фишера-Тропша в реакторе при одинаковом потоке исходного газа, либо при одинаковом выходе продукта синтеза Фишера-Тропша могут быть уменьшены размеры реактора для синтеза Фишера-Тропша, что ведет в конечном итоге к снижению затрат. Уменьшение размеров реактора имеет своим следствием также уменьшение потока регенерированного газа и снижение размеров компрессора.

Альтернативный вариант выполнения способа по изобретению состоит в том, что для очистки выходящего с участка конверсии газового потока применяется адсорбция с переменным давлением, при этом на стороне нагнетания образуется по существу чистый водород, обогащение которым нежелательных компонентов является ничтожно малым и поэтому не требуется дополнительно отводимый поток.

Полученный при этом почти чистый водород смешивают с исходным газом и отводят в устройство для синтеза. Затем на более низком уровне давления образуется газовая смесь, используемая для образования пара в котле-утилизаторе. Полученный при этом пар подается для регенерации энергии в паровую турбину. Таким образом, наряду с дорогостоящим промыванием газа, отпадает необходимость и в применении одной или нескольких затратных газовых турбин, применяемых в традиционных способах. Генерация тока паровой турбиной с расположенными перед ней котлом-утилизатором и парогенератором является дополнительным преимуществом, благодаря которому в случае сбоя газификации, угля может быть обеспечено с большой надежностью снабжение электроэнергией, производимой на участке регенерации энергии, путем использования альтернативного вида топлива. Кроме того, при таком варианте способа без непосредственного образования остаточного газа при синтезе Фишера-Тропша отпадает необходимость в используемой в традиционных способах небольшой установке для адсорбции с переменным давлением, предназначенной для производства водорода для гидрогенизации тяжелых продуктов синтеза Фишера-Тропша. Также может быть предусмотрено, чтобы газовый поток после адсорбции с переменным давлением сжимался и затем подавался в газовую турбину.

Также предметом изобретения является установка для осуществления синтеза Фишера-Тропша. Ее принципиальной конструктивной чертой является наличие устройства для синтеза Фишера-Тропша, содержащего реактор, устройство для отделения жидкого продукта и устройство для регенерации тяжелых фракций (Heavy-End recovery). К конструкции установки согласно изобретению относится также предвключенное устройство для обессеривания неочищенного газа, содержащего CO и H₂, полученного газификацией угля, и устройство для возврата выходящего из устройства для синтеза Фишера-Тропша газового потока в подаваемый в устройство для синтеза Фишера-Тропша обессеринный исходный газ. Возвратное устройство содержит для возврата газового потока компрессор, работающий на водяном паре, конвертер для превращения CO в H₂ и CO₂ и устройство для удаления CO₂ из циркулирующего по контуру газового потока.

Согласно оптимальному варианту выполнения установки по изобретению устройство для возврата газового потока соединено ответвительной магистралью с магистралью для транспортировки обессеринного исходного газа, при этом ответвительная магистраль подключена перед компрессором в направлении потока к возвратному устройству. Например, при пуске установки она позволяет направлять небольшой частичный поток обессеринного неочищенного газа непосредственно на участок конверсии до тех пор, пока имеется в достаточном количестве газ,

получаемый синтезом Фишера-Тропша.

Согласно еще одному варианту выполнения установки по изобретению предусмотрено, чтобы устройство для удаления CO_2 содержало скруббер, причем скруббер может работать по выбору на физическом растворителе. В предпочтительном варианте выполнения установки устройство для удаления CO_2 содержит попеременно работающий адсорбер для адсорбции с переменным давлением. При этом может быть предусмотрено, чтобы адсорбции с переменным давлением предшествовало промывание газа, в результате чего обеспечивается отделение CO_2 и его отвод.

Ниже изобретение поясняется с помощью чертежей с изображенными на них; единственным примером выполнения.

Краткое описание чертежей

Фиг.1 - технологическая схема с промыванием CO_2 ,

фиг.2 - технологическая схема с адсорбером для адсорбции с переменным давлением.

Осуществление изобретения

В схематически изображенном на чертеже способе согласно изобретению предусмотрено в принципе, чтобы неочищенный газ 1, содержащий CO и H_2 , полученный при газификации угля, сначала подвергался обессериванию в устройстве 2 для обессеривания и затем в качестве исходного газа при соотношении $\text{H}_2:\text{CO}$ не менее 1,5:1 подавался в устройство 3 для синтеза Фишера-Тропша, в котором посредством каталитических реакций образуются углеводороды, отделяемые в виде жидких продуктов. Газовый поток, содержащий CO и CO_2 , выходящий из установки 3 для синтеза Фишера-Тропша, сжимается в компрессоре 5 и затем направляется в конвертер 6, в котором CO превращается водяным паром по способу обессеринной конверсии (Sweet-Shift) в H_2 и CO_2 . Отсюда газовый поток поступает на очистку газа, при которой удаляется CO_2 . С участка очистки газа технологический газ с высоким содержанием H_2 вместе с обессеринным исходным газом отводится в установку 3 для синтеза Фишера-Тропша. Кроме того, в показанном на чертеже способе согласно изобретению частичный поток обессеринного исходного газа по ответвленной магистрали 8 с клапаном 7 отводится и перед компрессором 5 подается в контур с циркулирующим газовым потоком.

В схематически изображенном на фиг.1 способе очистка выходящего с участка конверсии газа производится только в скруббере 9. CO_2 отводится из процесса в виде отработавшего газа 10. От выходящего из устройства 3 для синтеза Фишера-Тропша газового потока отделяют частичный поток и направляют для регенерации энергии в газовую турбину 11, подключенную к генераторному модулю 12. Перед этой газовой турбиной может быть расположено согласно варианту выполнения установки устройство для регенерации тяжелых фракций. Остаточный газ при регенерации энергии отводится в виде технологического газа 13.

Из изображения способа на фиг.2 можно заключить, что очистка газового потока, выходящего с участка 6 конверсии, состоит из адсорбции с переменным давлением, при этом на стороне нагнетания адсорбера 14 образуется по существу чистый водород, который смешивают с исходным газом и возвращают в устройство 3 для синтеза Фишера-Тропша. При этом на более низком уровне давления образуется газовая смесь, которую используют для производства пара в котле-утилизаторе, приводящего в действие паровую турбину для генерации электроэнергии, подключенную к генераторному модулю 12. Отработавший технологический газ 13

отводится с участка регенерации энергии.

Формула изобретения

1. Способ осуществления синтеза Фишера-Тропша, в котором:

5 - неочищенный газ, содержащий СО и Н₂, полученный при газификации угля, обессеривают и затем в качестве исходного газа подают в устройство (3) для синтеза Фишера-Тропша, в котором посредством каталитических реакций из оксида углерода и водорода образуются углеводороды, при этом

10 - углеводороды отводят в виде жидких продуктов (4),

- газовый поток, содержащий СО и СО₂, выходящий из устройства (3) для синтеза Фишера-Тропша, сжимают и подают на участок (6) конверсии, на котором СО превращают водяным паром в Н₂ и СО₂ и

15 - выходящий с участка (6) конверсии после очистки (9, 14) газ, из которого удалены СО₂ и/или другие компоненты кроме Н₂, отводится обратно в качестве газа с высоким содержанием Н₂ вместе с обессеринным исходным газом в устройство (3) для синтеза Фишера-Тропша,

20 отличающийся тем, что частичный поток (8) обессеринного исходного газа отводят и подают перед компрессором (5) в контур с циркулирующим газовым потоком и что в газовом потоке, подаваемом в устройство (3) для синтеза Фишера-Тропша, задают молярное соотношение между Н₂ и СО, составляющее не менее 1,5:1.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что очистка выходящего с участка конверсии газового потока состоит из промывания (9) газа.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что от газового потока, выходящего из устройства (3) для синтеза Фишера-Тропша, отводят частичный поток и подают для регенерации энергии в газовую турбину (11).

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что для очистки выходящего с участка 30 конверсии газового потока применяют адсорбцию (14) с переменным давлением, причем на стороне нагнетания образуется по существу чистый водород, который смешивают с исходным газом и отводят обратно в устройство (3) для синтеза Фишера-Тропша, при этом на более низком уровне давления образуется газовая смесь, используемая для производства пара в котле-утилизаторе.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что выходящий после адсорбции (14) с 35 переменным давлением газовый поток сжимают и затем направляют в газовую турбину (11).

6. Установка для осуществления способа по п.1, содержащая:

40 - устройство (3) для синтеза Фишера-Тропша с реактором и устройством для отделения жидких продуктов,

- предвключенное устройство (2) для обессеривания образовавшегося при газификации (1) угля неочищенного газа с содержанием СО и Н₂,

45 - устройство для возврата выходящего из устройства (3) для синтеза Фишера-Тропша газового потока в обессеринный исходный газ, направляемый в устройство (3) для синтеза Фишера-Тропша,

- при этом устройство для возврата газового потока содержит компрессор (5), работающий на водяном паре конвертер (6) для превращения СО в Н₂ и СО₂ и

50 устройство (9, 14) для удаления СО₂ из циркулирующего по контуру газового потока,

отличающаяся тем, что устройство для возврата газового потока сообщено с магистралью для подачи обессеринного исходного газа через ответвительную магистраль (8), при этом ответвительная магистраль (8) соединена перед

компрессором (5) в направлении потока с возвратным устройством, и что в газовом потоке, подаваемом в устройство (3) для синтеза Фишера-Тропша, может задаваться молярное соотношение между H_2 и CO , составляющее не менее 1,5:1.

5 7. Установка по п.6, отличающаяся тем, что устройство для удаления CO_2 содержит скруббер (9).

8. Установка по п.7, отличающаяся тем, что скруббер (9) работает на физическом растворителе.

10 9. Установка по п.6, отличающаяся тем, что устройство для удаления CO_2 содержит адсорбер (14) периодического действия для адсорбции с переменным давлением.

10. Установка по п.9, отличающаяся тем, что перед участком адсорбции с переменным давлением расположен скруббер, с помощью которого обеспечивают отделение и отвод CO_2 .

15

20

25

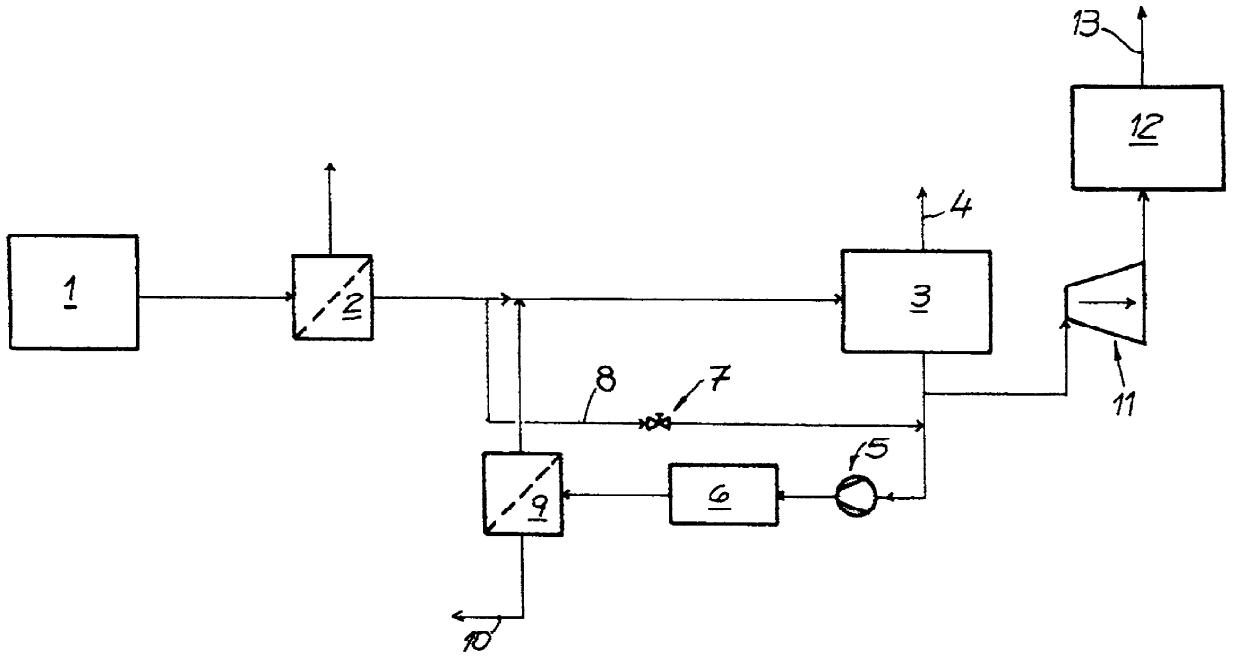
30

35

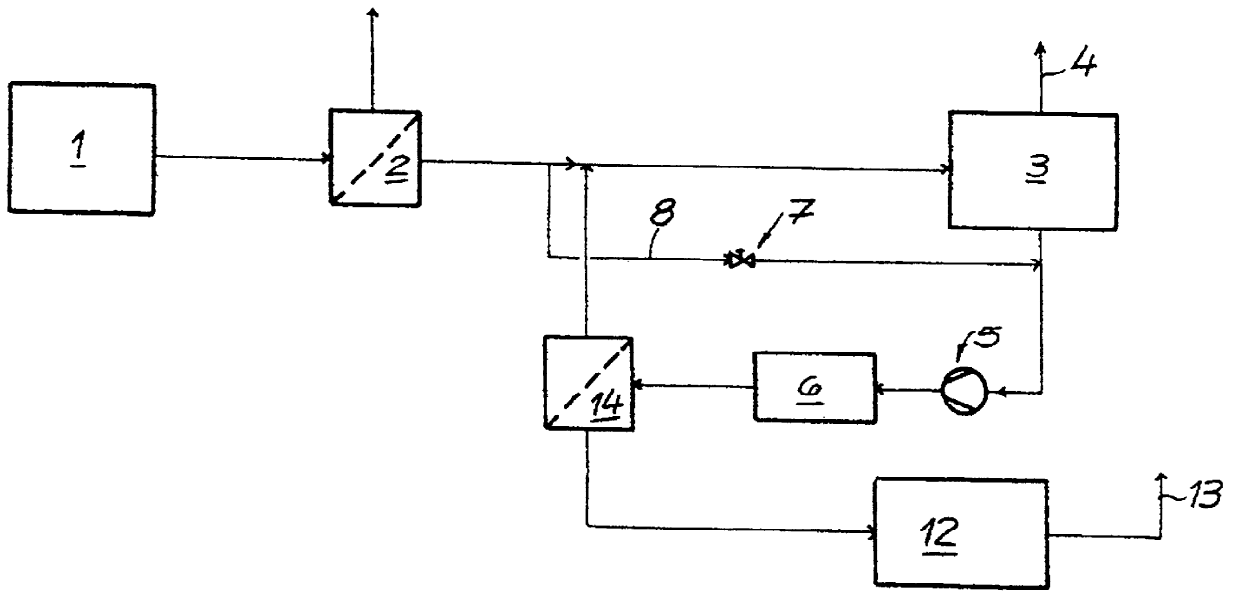
40

45

50



Фиг. 1



Фиг. 2