



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105518111 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 20

(21) 申请号 201480049472. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 07. 28

C10K 3/02(2006. 01)

(30) 优先权数据

C10G 2/00(2006. 01)

61/860, 459 2013. 07. 31 US

C10K 3/06(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016. 03. 08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2014/002425 2014. 07. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/015312 EN 2015. 02. 05

(71) 申请人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅得

(72) 发明人 M·A·贝希尔 K·卡里姆

A·E·阿尔哈马德

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限

公司 11285

代理人 钟守期 杨月

权利要求书2页 说明书10页 附图1页

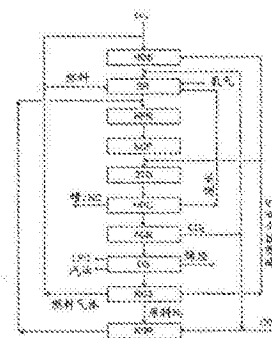
(54) 发明名称

通过基于费-托的合成产生烯烃的方法

(57) 摘要

本公开和发明涉及一种方法,其包括:a) 引入天然气;b) 重整所述天然气;其中所述重整步骤包括使所述天然气与蒸汽接触以产生合成气;c) 将所述合成气转化成包含烯烃、二氧化碳以及氢气的产物混合物;其中所述转化步骤包括使所述合成气与Co/Mn催化剂接触;以及d) 通过逆水煤气变换反应,将至少一些过程氢气和至少一些过程和/或外部二氧化碳转化成合成气,并且将这种逆水煤气变换反应产生的合成气再循环到步骤c)前。

- 差速器
- NG: 天然气, 烯烃
- NGR: 加氢裂化
- SR: 蒸汽重整
- HR: 蒸汽重整回收
- SRP: 合成气净化
- STO: 合成气裂解
- FR: 费托合成
- AGR: 氢气生产
- DS: 蒸汽分离
- SSR: 逆水煤气变换
- YC: 塔
- SSR: 逆水煤气变换



1. 一种方法,其包括:
 - a) 引入天然气;
 - b) 重整所述天然气;其中所述重整步骤包括使所述天然气与蒸汽接触以产生合成气;
 - c) 将所述合成气转化成包含至少一种烯烃、二氧化碳以及氢气的产物混合物;其中所述转化步骤包括使所述合成气与Co/Mn催化剂接触;以及
 - d) 通过逆水煤气变换反应,将至少一些过程氢气和至少一些过程和/或外部二氧化碳转化成合成气,并且将这种逆水煤气变换反应产生的合成气再循环到步骤c)前。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法在步骤d)前产生废水。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述方法回收所述废水;其中在所述天然气被引入前,使用所述回收废水中的一些或全部来饱和所述天然气。
4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述方法还包括使用酸气去除过程回收二氧化碳。
5. 根据权利要求2-4中任一项所述的方法,其中在步骤b)中,所述回收废水中的一些作为蒸汽再循环。
6. 根据权利要求2-5中任一项所述的方法,其中所述回收废水中的一些包含一种或多种醇或一种或多种烃或其组合。
7. 根据权利要求6所述的方法,其中使用所述天然气,所述一种或多种醇或所述一种或多种烃或其组合在步骤b)中重整。
8. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法,其中所述方法还包括通过低温分离过程,纯化一种或多种烯烃。
9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述纯化所述烯烃包括去除甲烷、氮气、氢气或一氧化碳或其组合。
10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述方法包括将所述甲烷或氮气或其组合再循环回步骤b)。
11. 根据权利要求9-10中任一项所述的方法,其中所述方法包括将所述氢气或一氧化碳或其组合再循环回步骤c)。
12. 根据权利要求1-11中任一项所述的方法,其中所述方法包括从步骤b)回收热和/或能量。
13. 根据权利要求1-12中任一项所述的方法,其中所述合成气包含一氧化碳、二氧化碳或氢气或其组合。
14. 根据权利要求1-13中任一项所述的方法,其中所述产物混合物还包含链烷烃、醇、水或二氧化碳或其混合物。
15. 根据权利要求1-14中任一项所述的方法,其中所述产物混合物还包含一种或多种烃,所述一种或多种烃包含两个碳到五个碳范围内的量的碳。
16. 根据权利要求1-15中任一项所述的方法,其中所述合成气到产物混合物的转化率在40%到90%的范围内。
17. 根据权利要求1-16中任一项所述的方法,其中所述产物混合物具有在50%到90%范围内的烃选择性。
18. 一种装置,其包括:

- a) 蒸汽重整器, 其与反应器流体连通; 其中所述蒸汽重整器将天然气重整为合成气;
- b) 所述反应器, 其与所述饱和器流体连通; 其中通过将所述合成气与Co/Mn催化剂接触, 所述反应器将所述合成气转化成包含至少一种烯烃的产物混合物; 以及
- c) 逆水煤气变换器, 其与所述反应器流体连通; 其中至少一些氢气和至少一些二氧化碳被转化成合成气。

19. 根据权利要求18所述的装置, 其中所述装置还包括饱和器, 其与所述蒸汽重整器流体连通; 其中所述饱和器回收废水。

20. 根据权利要求18-19中任一项所述的装置, 其中所述装置还包括酸气去除装置, 其与所述反应器流体连通, 其中所述酸气去除装置回收二氧化碳。

21. 根据权利要求18-20中任一项所述的装置, 其中所述装置还包括低温分离装置, 其与所述反应器流体连通, 其中所述低温分离装置纯化所述至少一种烯烃。

22. 根据权利要求18-21中任一项所述的装置, 其中所述装置在所述蒸汽重整器后还包括热和能量回收装置。

23. 根据权利要求18-22中任一项所述的装置, 其中所述装置在所述蒸汽重整器前还包括加氢脱硫装置。

通过基于费-托的合成产生烯烃的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2013年7月31日提交的美国临时申请号61/860,459的权益,所述临时申请以引用的方式整体并入本文。

技术背景

[0003] 通过本领域众所周知以及广泛在全世界商业实施的方法可以很容易地由煤、甲烷(天然气)或任何含碳原料来生产合成气(氢气和一氧化碳的混合物),也被称为合成气体。许多众所周知的工业过程使用合成气用于生产各种含氧有机化合物。用于由合成气催化产生烃的费-托("FT")催化过程最初在1920年发现并发展,并且多年来在南非使用以产生作为汽车燃料的汽油范围烃。催化剂通常包括负载在氧化铝或二氧化钛上的铁或钴,以及助催化剂,像铈、锆、锰等有时候与钴催化剂一起使用,以改进催化性能的各个方面。所述产品通常是具有六个或更多个碳原子的汽油范围烃液体,以及较重的烃产品。

[0004] 因此,保持对用于通过将天然气重整为合成气,由天然气产生烯烃的方法和用于如此做的装置的需要。

[0005] 概述

[0006] 根据如本文所体现和广泛描述的本发明的目的,一方面本发明涉及包括以下的方法:

[0007] a)引入天然气;

[0008] b)重整天然气;其中重整步骤包括使天然气与蒸汽接触以产生合成气;

[0009] c)将合成气转化成包含烯烃、二氧化碳以及氢气的产物混合物;其中转化步骤包括使合成气与Co/Mn催化剂接触;以及

[0010] d)通过逆水煤气变换反应,将至少一些过程氢气和至少一些过程和/或外部二氧化碳转化成合成气,并且将这种逆水煤气变换反应产生的合成气再循环到步骤c)前。

[0011] 公开了装置,其包括以下:

[0012] a)蒸汽重整器,其与反应器流体连通;其中蒸汽重整器将天然气重整为合成气;

[0013] b)反应器,其与饱和器流体连通;其中通过将合成气与Co/Mn催化剂接触,反应器将合成气转化成包含烯烃的产物混合物;以及

[0014] c)逆水煤气变换器,其与反应器流体连通;其中一些氢气和一些二氧化碳被转化成合成气。

[0015] 虽然可以用特定的法定类别(如系统法定类别)对本发明的方面进行描述和要求保护,但这仅是为了方便,并且本领域技术人员将理解到可以用任何的法定类别对本发明的各方面进行描述和要求保护。除非另外明确说明,否则决不意图将本文陈述的任何方法和方面解释为要求以特定顺序执行其步骤。因此,在方法权利要求项在权利要求书或说明书中没有具体陈述各步骤限于特定顺序的情况下,绝非意图指在任何方面推断顺序。这适用于任何可能的用于解释的非表达基础,包括相对于步骤安排或操作流程的逻辑事项、从语法组织或标点符号得到的清晰含义或者在说明书中描述的方面的数量或类型。

[0016] 附图简述

[0017] 并入本说明书且构成其一部分的附图说明了若干个方面,并连同描述一起用于解释本发明的原理。

[0018] 图1示出了本发明的过程和装置的一个实例的流程图。

[0019] 本发明的另外的优点将部分陈述在以下描述中,并且部分将从所述描述中看出或者可通过实践本发明来得知。本发明的优点将借助所附权利要求书中具体指出的元件和组合来实现并达成。要理解,以上概述和以下详述都仅是示例性和解释性的,并且不限制要求保护的本发明。

[0020] 描述

[0021] 通过参考以下发明详述和其中包括的实施例可以更容易理解本发明。

[0022] 在公开并描述本发明的化合物、组合物、制品、系统、设备和/或方法之前,应理解,除非另外说明规定,否则它们不限于特定的合成方法,或者除非另外规定,否则它们不限于特定的试剂,因此它们当然可以改变。还应理解,本文所使用的术语仅出于描述特定方面的目的,且并不意图加以限制。尽管在实施或测试本发明中可使用与本文所述的那些方法和材料类似或等效的任何方法和材料,但是现在描述示例性方法和材料。

[0023] 为了公开和描述公布在引用时所涉及的方法和/或材料,本文中提到的所有公布均以引用方式并入本文。提供本文中讨论的公布仅仅是针对它们在本申请的提交日期之前的公开。本文中的任何内容均不应被理解为承认由于先前发明而使本发明无权享有这些公布的优先权。此外,本文中提供的公布日期可能不同于实际的公布日期,它们可能需要单独确认。

[0024] A. 定义

[0025] 本文使用的对于包括有机化合物的化合物的命名法可使用常见名称、IUPAC、IUBMB或CAS关于命名法的推荐给出。当存在一个或多个立体化学特征时,可采用立体化学的Cahn-Ingold-Prelog规则来指出立体化学优先项目、E/Z规格等。如果通过使用命名约定系统降低化合物结构或通过市售软件如CHEMDRAW™(Cambridgesoft公司,U.S.A.)来给出名称,那么所属领域的技术人员可容易地确定化合物的结构。

[0026] 如在说明书和所述权利要求中所使用,除上下文另外明确规定之外,单数形式“一个(a)”、“一种(an)”和“所述(the)”包括复数指示物。因此,例如,提到“官能团”、“烷基”或“残基”包括两个或更多个所述官能团、烷基或残基等的混合物。

[0027] 在本文中,范围可表达为从“约”一个具体值和/或到“约”另一个具体值。当表示这样一个范围时,另外的方面包括从一个具体值和/或至另一个具体值。类似地,当通过使用先行词“约”将值表达为近似值时,将理解的是特定值形成了另外方面。应进一步理解,所述范围的每个端点相对于另一个端点以及独立于另一个端点都是有意义的。还应理解,本文公开了多个值,并且在本文中每个值除所述值本身之外也公开为“约”所述特定值。例如,如果公开了值“10”,那么也公开了“约10”。还理解的是还公开了两个具体单位之间的每个单位。例如,如果公开了10和15,则还公开了11、12、13和14。

[0028] 说明书和最后的权利要求书中提及的组合物中的特定元素或组分的重量份表示组合物或制品中的所述元素或组分与任何其它元素或组分之间的重量关系,用重量份表示。因此,在包含2重量份的组分X和5重量份的组分Y的化合物中,X和Y以2:5的重量比存在,

并且以这个比例存在而不管所述化合物中是否包含另外的组分。

[0029] 除非特意相反地陈述,否则组分的重量百分比(重量%)是基于其中包含所述组分的制剂或组合物的总重量。

[0030] 如本文所使用,术语“任选的”或“任选地”意指随后所描述的事件或情况可以发生或可以不发生,并且这种描述包括其中所述事件或情况发生的例子和其中不发生的例子。

[0031] 本文中使用的术语“取代的”预期包括有机化合物的所有可允许的取代基。在一个广泛的方面,可允许的取代基包括有机化合物的非环状和环状、支链和非支链、碳环和杂环以及芳族和非芳族取代基。说明性的取代基包括例如下面描述的取代基。对于适当的有机化合物,可允许的取代基可以是一个或多个以及相同或不同的。出于本发明的目的,诸如氮的杂原子可具有氢取代基和/或满足杂原子的化合价的本文所述有机化合物的任何容许的取代基。本公开不希望以任何方式受有机化合物的可允许的取代基的限制。此外,术语“取代”或“被...取代”包括隐含条件,即这种取代符合被取代原子和取代基的允许化合价,并且取代产生稳定化合物,例如不会自发地如通过重排、环化、消除等进行转化的化合物。在某些方面,还可以预期,除非清楚地指示相反,单个取代基可进一步任选地被取代(即,进一步被取代或不被取代)。

[0032] 本文所公开的某些材料、化合物、组合物以及组分可以商购获得或者使用本领域技术人员通常已知的技术容易地合成。例如,在制备公开的化合物和组合物中使用的起始材料和试剂可从商业供应商处获得,所述供应商如奥尔德里奇化工有限公司(Aldrich Chemical Co.)(密尔沃基(Milwaukee),威斯康星州(Wis.)),Acros Organics(莫里斯平原市(Morris Plains),新泽西州(N.J.)),飞世尔科技(Fisher Scientific)(匹兹堡(Pittsburgh),宾夕法尼亚州(Pa.))或者西格马公司(Sigma)(圣路易斯(St.Louis),密苏里州(Mo.));或者通过本领域技术人员已知的方法根据以下参考文献所陈述的程序来制备:如Fieser and Fieser's Reagents for Organic Synthesis,第1至17卷(约翰威利父子出版社(John Wiley and Sons),1991);Rodd's Chemistry of Carbon Compounds,第1至5卷和增刊(塞维尔科学出版社(Elsevier Science Publishers),1989);Organic Reactions,第1至40卷(约翰威利父子出版社,1991);March's Advanced Organic Chemistry(约翰威利父子出版社,第4版);以及Larock's Comprehensive Organic Transformations(VCH出版有限公司(VCH Publishers Inc.),1989)。

[0033] 除非另外明确说明,否则决不意图将本文陈述的任何方法解释为要求以特定顺序执行其步骤。因此,在方法权利要求项没有实际叙述其步骤所遵循的顺序或在权利要求书或描述中没有另外具体陈述各步骤将限于特定顺序的情况下,决不意图在任何方面推断顺序。这适用于任何可能的用于解释的非表达基础,包括:相对于步骤安排或操作流程的逻辑事项;从语法组织或标点符号得到的清晰含义;以及在本说明书中描述的实施方案的数量或类型。

[0034] 本文公开了待用于制备本发明的组合物的组分以及待用于本文所公开的方法的组合物本身。本文公开了这些及其它材料,且应理解当公开这些材料的组合、子集、相互作用、群组等时,虽然无法明确公开这些化合物的具体提及的每一各种个别和集体组合及排列,其各自在本文中具体涵盖并描述。例如,如果公开并讨论了特定的化合物并且讨论了可对包括所述化合物的多个分子进行的多种修改,则明确涵盖了所述化合物的每一个组合和

排列以及可能的修改,除非明确相反地规定。因此,如果公开了一类分子A、B和C以及一类分子D、E和F并且公开了组合分子A-D的实例,那么即使没有单独列举每一个,也单独和集体地涵盖每一个,这意味着组合A-E、A-F、B-D、B-E、B-F、C-D、C-E和C-F被视为得到公开。同样地,也公开这些分子的任何子集或组合。因此,例如,认为公开了子组A-E、B-F和C-E。此概念适用于本申请的所有方面,包括但不限于制备和使用本发明的组合物的方法中的步骤。因此,如果存在可执行的多种另外的步骤,则应理解这些另外的步骤中的每一个可与本发明的方法的任何特定实施方案或实施方案的组合一起执行。

[0035] 应理解,本文公开的组合物具有某些功能。本文公开了用于进行所公开功能的某些结构需求,且应理解存在可进行与所公开结构有关的同一功能的多种结构,且这些结构通常实现相同结果。

[0036] B. 方法

[0037] 在一个方面,所述方法包括:

[0038] a) 引入天然气;

[0039] b) 重整所述天然气;其中所述重整步骤包括所述天然气与蒸汽接触以产生合成气;

[0040] c) 将合成气转化成包含至少一种烯烃、二氧化碳以及氢气的产物混合物;其中转化步骤包括使合成气与Co/Mn催化剂接触;以及

[0041] d) 通过逆水煤气变换反应,将至少一些过程氢气和至少一些过程和/或外部二氧化碳转化成合成气,并且将这种逆水煤气变换反应产生的合成气再循环到步骤c)前。

[0042] 在一个方面,所述方法还包括其中在步骤d)前产生废水的步骤。在另一方面,所述方法还包括包括回收废水的步骤;其中在天然气被引入前,被回收的废水中一些或全部被添加到天然气。

[0043] 在一个方面,这些步骤不受限于特定的次序。在另一方面,这些步骤受限于这种次序。

[0044] 天然气可包含甲烷、各种烷烃、二氧化碳、氮气或硫化氢或其组合。

[0045] 步骤b)中的流重整可基于任何已知的重整方法,诸如蒸气甲烷重整(SMR)、自热重整(ATR)或部分氧化、绝热预重整(APR)或气体加热重整(GHR),或任何合适的组合。

[0046] 在一个方面,在逆水煤气变换单元操作(RSR)中,使用逆水煤气变换反应,氢气和CO₂可被转化成合成气。这可降低重整单元上的负荷。来自RSR的反应器流出物可与蒸汽重整(SR)下游的合成气合并。通常,氢气可以是来自过程的过量的氢气,被称为过程氢气,并且CO₂可以是来自过程的过量的,被称为过程二氧化碳,或者可来自外部源,被称为外部二氧化碳。

[0047] 在一个方面,在步骤d)中,所述方法还包括使用酸气去除过程回收二氧化碳。在另一方面,所述方法包括回收在将天然气重整到合成气期间和/或在将合成气转化成产物混合物之后所形成的二氧化碳。在另外方面,二氧化碳可被压缩并且再循环回天然气到合成气的重整步骤。因此,在一个方面,重整步骤b)包括使天然气与蒸汽和再循环的二氧化碳接触。二氧化碳可作为进料,连同天然气进料再循环回步骤b)中的蒸气甲烷重整器。二氧化碳有助于增加蒸气甲烷重整器中通过逆水气变换反应的合成气(一氧化碳)。这还有助于利用二氧化碳和增加碳效率。

[0048] 在一个方面,在步骤c中,通过使合成气与Co/Mn催化剂接触,合成气被转化成产物混合物。通过催化过程,合成气可被转化成烃,所述催化过程通常被称为费托(FT)法。例如,这由Van der Laan等人在Catal.Rev.-Sci.Eng.,41,1999,第255页中有所描述。产物混合物可包含至少一种烯烃、二氧化碳和氢气。

[0049] 产物混合物,除了所述至少一种烯烃,还通常包含水、一种或多种醇以及一种或多种烃。当产物混合物冷却时,水和一种或多种烃可冷凝到水相中。水相可包含一种或多种烃或一种或多种醇或其组合。此水相可被称为废水。

[0050] 在一个方面,烯烃包括C₂-C₁₀烃。在另一方面,烯烃包含从两个碳到十个碳范围内的碳,包括3、4、5、6、7、8或9个碳。在一个方面,碳原子的范围可来源于任何两个前述值。例如,烯烃可包含三个碳到九个碳范围内的碳。

[0051] 在一个方面,烯烃包含至少一个双键。在另一方面,烯烃包含两个双键。在另外方面,烯烃包含三个双键。

[0052] 在一个方面,烯烃包括乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-庚烯、1-己烯、2-乙基-己烯、2-乙基-庚烯、1-辛烯、1-壬烯或1-癸烯或其组合。

[0053] 在一个方面,烯烃包含多个双键。在一个方面,烯烃可以是二烯烃。在另外方面,烯烃可以是1,3-丁二烯、1,4-戊二烯、庚二烯或其组合。在一个方面,烯烃可以是环状烯烃和二烯烃。在另外方面,烯烃可以是环戊烯、环戊二烯、环己烯、环己二烯或甲基环戊二烯等;或环状双二烯(diolefindiene),例如二环戊二烯、甲基环戊二烯二聚体等。

[0054] 在一个方面,回收的废水在天然气饱和器中使用,其中在高温下,将天然气添加到水。在一个方面,天然气用水饱和。在一个方面,存在于回收的废水中的一种或多种烃可从天然气流中剥离。从而,此过程可回收废水,并且消除、最小化和/或降低废水处理问题。

[0055] 在一个方面,在步骤b)中,回收的废水中的一些或全部作为蒸汽回收。在另一方面,在步骤c)后,回收的废水中的一些或全部被回收。在一个方面,在步骤c)后,回收的废水中的一些或全部再循环。在另外方面,废水产生自将合成气转化成产物混合物。

[0056] 在一个方面,回收废水中的一些包含醇或烃或其组合。在另一方面,醇或烃或其组合产生自将合成气转化成产物混合物。在另外方面,醇或烃或其组合再循环到天然气到合成气的重整。

[0057] 在另一方面,醇可包含具有从两个碳到六个碳范围内的碳的碳链。在一个方面,醇可包含直碳链或支碳链。在另一方面,醇可以是伯、仲或叔醇。在另外方面,醇可包括乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、异丙醇、异丁醇、仲丁醇或叔丁醇或其组合。

[0058] 在另外方面,烃可包含具有从两个碳到六个碳范围内的碳的碳链。在一个方面,烃可包含直碳链或支碳链。在另一方面,烃可包括乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷或异丁烷或其组合。在一个方面,烃还可被称为链烷烃。在一个方面,产物混合物还包含烃,所述烃包含从两个碳到五个碳范围内的量的碳。在一个方面,烃可以是水溶性的。

[0059] 在一个方面,使用天然气,醇或烃或其组合在步骤b)被重整。在另一方面,在此方法中,可经济地回收醇或烃或其组合。

[0060] 在一个方面,所述方法还包括通过低温分离方法纯化产物混合物。

[0061] 在另一方面,所述纯化产物混合物包括分离甲烷、氮气、氢气或一氧化碳或其组合。在另外方面,所述方法包括将甲烷或氮气或其组合再循环回步骤b)。在一个方面,甲烷

和氮气再循环流可用作步骤b)中的燃料。在另外方面,所述方法包括将氢气、一氧化碳或其组合再循环回步骤c)。此再循环到步骤c)可有助于保持需要的氢气对一氧化碳的比率。

[0062] 在另一方面,低温分离方法可包括分离甲烷和/或氮气。在另外方面,分离的甲烷和/或氮气可被再循环以用作当天然气被重整为合成气时的燃料。在另外方面,氢气和/或一氧化碳可被再循环以与新的合成气混合。在另外方面,多余的氢气可被分离并且用在合适的重整过程中。

[0063] 在一个方面,所述方法包括从步骤b)回收热和/或能量。在另一方面,热可作为高压蒸汽被回收。在另外方面,所述方法包括将能量作为电生成。在另外方面,通过使热合成气膨胀来生成电。

[0064] 在一个方面,合成气包含一氧化碳、二氧化碳或氢气或其组合。在另一方面,合成气包含一氧化碳和氢气。

[0065] 在一个方面,产物混合物包含一种或多种链烷烃、一种或多种醇、水或二氧化碳或其混合物。

[0066] 在另外方面,链烷烃可包含轻链烷烃或重链烷烃或其组合。在一个方面,重链烷烃可包括具有多于五个碳的烷烃。在另一方面,轻链烷烃可包括具有一个碳到五个碳的烷烃。

[0067] 在一个方面,合成气到产物混合物的转化率在40%到90%的范围内,包括示例性的值45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%以及85%。在另外方面,所述范围可来源于任何两个示例性值。例如,合成气到产物混合物的转化率可以在45%到90%的范围内。

[0068] 在一个方面,产物混合物具有在从50%至90%范围内的烃选择性,包括示例性的值55%、60%、65%、70%、75%、80%以及85%。在另外方面,所述范围可来源于任何两个示例性值。例如,产物混合物具有在55%至90%范围内的烃选择性。

[0069] 本文所公开的方法可通过本文所述的装置执行。

[0070] C. 装置

[0071] 本文还公开了一种装置,其包括:

[0072] a) 蒸汽重整器,其与反应器流体连通;其中所述蒸汽重整器将天然气重整为合成气;

[0073] b) 反应器,其与饱和器流体连通;其中通过使合成气与Co/Mn催化剂接触,反应器将合成气转化成包含至少一种烯烃的产物混合物;以及逆水煤气变换器,其与反应器流体连通;其中至少一些氢气和至少一些二氧化碳被转化成合成气。

[0074] 在一个方面,所述装置包括饱和器,其与蒸汽重整器流体连通;其中饱和器回收废水。

[0075] 在一个方面,这些装置单元不受限于特定的次序。在另一方面,这些装置单元受限于这种次序。

[0076] 在一个方面,装置还包括酸气去除装置,所述酸气去除装置与反应器流体连通,其中酸气去除装置回收二氧化碳。

[0077] 在一个方面,所述装置还包括低温分离装置,其与反应器流体连通,其中低温分离装置纯化烯烃。

[0078] 在一个方面,所述装置在蒸汽重整器后还包括热和能量回收装置。

[0079] 在一个方面,所述装置在蒸汽重整器前还包括加氢脱硫装置。

[0080] 在一个方面,图1示出了来自以上段落B的方法和段落C的装置的一个方面的流程图。在另一方面,对于本发明装置,流程图中不是所有的步骤都是需要的。在图1中,所述方法开始开始于引入天然气。天然气可流动到加氢脱硫(HDS)步骤以纯化天然气。在加氢脱硫步骤与蒸汽重整步骤之间可添加二氧化碳。纯化的天然气可流动到蒸汽重整(SR)步骤。还可添加呈再循环天然气形式的燃料和氧气。蒸汽重整步骤还可使用来自热回收和冷却的废水以产生蒸汽。通过使天然气与蒸汽接触,蒸汽重整步骤可重整天然气以产生合成气。合成气可流动到热和能量回收(HPR)步骤,在其中热和能量可被回收。合成气可流动到合成气纯化(SGP)步骤,在其中合成气可被纯化。然后纯化的合成气可流动到合成气到烯烃(STO)反应器,在其中烯烃以及更典型地烯族、链烷族和氧化的烃形成。然后烯烃流可流动到热回收和冷却(HRC)步骤,在其中废水被去除以再循环回蒸汽重整步骤。还通过去除任何蜡或烃纯化烯烃流。纯化的烯烃流可流动到酸气去除(AGR)步骤,二氧化碳可被去除并且再循环到蒸汽重整步骤前。纯化的烯烃可流动到烯烃分离(OS)步骤,在其中烯烃被分离为各种流,包括气流。气流可流动到再循环气体分离(RGS)步骤,在其中甲烷和氮气被去除以作为燃料再循环回SR。未反应的氢气和一氧化碳可在RGS处分离并且再循环回加氢脱硫步骤以与合成气混合。通常,仅非常小量的这种流再循环回加氢脱硫步骤以满足对氢气的需要。再循环合成气的大部分作为进料再循环到STO。在逆水煤气变换(RSR)中,使用逆水煤气变换反应,过量可用的过程氢气和来自AGR和/或外部源的CO₂可被转化成合成气。这可降低重整单元SR上的负荷。来自RSR的反应器流出物与SR下游的合成气合并。

[0081] 在一个方面,在加氢脱硫步骤中可包括在常规加氢脱硫装置中脱硫。在一个方面,可以两个催化步骤进行所述过程。在另一方面,在第一步骤中,通过在CoMo催化剂或NiMo催化剂上氢化,有机硫(例如硫醇)可被转化成H₂S。在另外方面,加氢脱硫步骤可能需要天然气中的少量氢气。在一个方面,在第二步骤中,H₂S可被吸收到ZnO吸收剂上。在另外方面,天然气可包含其他杂质,诸如氯或汞,并且可通过一个或多个另外的步骤被去除。在另外方面,加氢脱硫可与蒸汽重整器结合以用于任何热需求。

[0082] 在另一方面,加氢脱硫步骤可在350°C至400°C温度范围内的温度下进行,包括示例性的值360°C、370°C、380°C以及390°C。在另外方面,所述范围可来源于任何两个示例性值。例如,温度可在360°C到400°C的范围内。

[0083] 在一个方面,加氢脱硫步骤可在30至50巴范围内的压力下进行,包括示例性的值31巴、32巴、33巴、34巴、35巴、36巴、37巴、38巴、39巴、40巴、41巴、42巴、43巴、44巴、45巴、46巴、47巴、48巴以及49巴。在另外方面,所述范围可来源于任何两个示例性值。例如,压力可在31巴至50巴的范围内。

[0084] 在另一方面,在蒸汽重整中,天然气被重整成合成气。在另外方面,天然气可催化地和/或非催化地被重整。在另外方面,天然气可被重整为包含一氧化碳、二氧化碳和/或氢气的合成气。在另外方面,重整步骤使用蒸汽,所述蒸汽任选地与作为氧化剂的氧气组合。蒸汽重整可以是通过单个步骤或者通过许多重整技术的组合。在另一方面,所述重整可使用甲烷水蒸气重整、自热重整、部分氧化、绝热预重整或气体加热重整。在一个方面,合成气可在30-50巴范围内的压力和850°C至1300°C的温度下获得。在另一方面,热合成气流动到热和能量回收步骤。

[0085] 在一个方面,在热和能量回收中,从高压蒸汽的生成可回收大量的热。在另一方

面,通过使热合成气通过与电生成器耦合的热气体膨胀器膨胀,热和能量回收可生成相当大的量的电。在另外方面,合成气从热和能量回收流动到合成气纯化器。

[0086] 在一个方面,合成气在合成气纯化器处被纯化。合成气可在相对低温和低压下。合成气纯化器可去除至少一种氮杂质和/或至少一种金属杂质。氮杂质可包括 NH_3 、 HCN 或 NO_x 或其组合。金属杂质可包括羰基铁或羰基镍或其组合。对于用于将合成气转化成产物混合物的CoMn催化剂,这些杂质可以起毒物的作用。纯化的合成气可流动到其中合成气被转化成产物混合物的地方。

[0087] 在一个方面,合成气被转化成产物混合物。在另一方面,纯化的合成气和再循环的气体被转化成产物混合物。在另外方面, H_2/CO 比率可由新的和再循环的合成气流s的组合调整。在一个方面,其他参数可控制氢气/一氧化碳比率,例如再循环到蒸汽重整器的二氧化碳。使用CoMn催化剂,具有需要的 H_2/CO 比率和纯度的混合合成气流可转化成产物混合物。

[0088] 在一个方面,转化可在 200°C 至 300°C 范围内的温度下进行,包括示例性的值 210°C 、 220°C 、 230°C 、 240°C 、 250°C 、 260°C 、 270°C 、 280°C 以及 290°C 。在另外方面,所述范围可来源于任何两个示例性值。例如,温度可在 210°C 到 300°C 的范围内。

[0089] 在一个方面,转化可在5巴到15巴范围内的压力下进行,包括示例性的值6巴、7巴、8巴、9巴、10巴、11巴、12巴、13巴以及14巴。在另外方面,所述范围可来源于任何两个示例性值。例如,压力可在6巴至15巴的范围内。

[0090] 在一个方面,来自合成气到产物混合物的转化的反应器流出物可在中等高的温度下并且通过加热进料-流出物换热器中的反应器进料流经受热回收。这种流在一系列逐渐冷却步骤可进一步冷却到室温以有利于在转化到产物混合物期间产生的少量的一种或多种链烷烃和一种或多种醇连同水的分离。

[0091] 在一个方面,然后产物混合物可流动到热回收和冷却步骤,在其中废水可被去除并且再循环到蒸汽重整器。在另一方面,产物混合物可通过去除任何蜡或烃被纯化。

[0092] 在一个方面,在分离一种或多种链烷烃、一种或多种醇以及水后,气流被传送到酸气去除步骤以去除二氧化碳。二氧化碳可在蒸汽重整器中和/或在转化到产物混合物期间产生。在一个方面,酸气去除可使用常规单元。在另外方面,酸气去除可使用Benfield单元。在二氧化碳被去除后,其可被压缩并且再循环回蒸汽重整器。

[0093] 在一个方面,产物混合物流动到烯烃分离单元。在另一方面,烯烃分离单元分离烯烃、轻链烷烃或重链烷烃或其组合。

[0094] 在一个方面,产物混合物流动到再循环气体分离步骤。在一个方面,产物混合物包括来自OS的气体,诸如 CH_4 、 N_2 、 H_2 和/或 CO 。在再循环气体分离步骤中,可使用低温分离单元分离气体流。在一个方面,低温分离单元可以是任何合适的低温分离单元。气体流可包含甲烷、氮气、氧气或一氧化碳或其组合。在另一方面,甲烷和氮气流可在再循环气体分离步骤中被分离以在蒸汽重整器中用作吹扫气体燃料。在另外方面,在将合成气传送以被转化成产物混合物之前,未反应的氢气和一氧化碳可再循环回并且与新的合成气混合。在另外方面,还在再循环气体分离步骤中分离多余的氢气。通过采用适当的重整技术,多余的氢气可被消除。

[0095] 本文所公开的装置可使用本文所公开的方法。

[0096] D.方面

- [0097] 所公开的方法和装置包括至少以下方面。
- [0098] 方面1:一种方法,其包括:
- [0099] a)引入天然气;
- [0100] b)重整所述天然气;其中所述重整步骤包括所述天然气与蒸汽接触以产生合成气;
- [0101] c)将合成气转化成包含至少一种烯烃、二氧化碳以及氢气的产物混合物;其中转化步骤包括使合成气与Co/Mn催化剂接触;以及
- [0102] d)通过逆水煤气变换反应,将至少一些过程氢气和至少一些过程和/或外部二氧化碳转化成合成气,并且将这种逆水煤气变换反应产生的合成气再循环到步骤c)前。
- [0103] 方面2:根据方面1所述的方法,其中所述方法在步骤d)前产生废水。
- [0104] 方面3:根据方面2所述的方法,其中所述方法回收废水;其中在天然气被引入前,使用回收废水中的一些或全部来饱和天然气。
- [0105] 方面4:根据方面1-3中任一项所述的方法,其中所述方法还包括使用酸气去除过程回收二氧化碳。
- [0106] 方面5:根据方面2-4中任一项所述的方法,其中在步骤b)中,回收废水中的一些作为蒸汽再循环。
- [0107] 方面6:根据方面2-5中任一项所述的方法,其中回收废水中的一些包含一种或多种醇或一种或多种烃或其组合。
- [0108] 方面7:根据方面6所述的方法,其中使用天然气,在步骤b)中重整一种或多种醇或一种或多种烃或其组合。
- [0109] 方面8:根据方面1-7中任一项所述的方法,其中所述方法还包括通过低温分离过程,纯化一种或多种烯烃。
- [0110] 方面9:根据方面8所述的方法,其中所述纯化烯烃包括去除甲烷、氮气、氢气或一氧化碳或其组合。
- [0111] 方面10:根据方面9所述的方法,其中所述方法包括将甲烷或氮气或其组合再循环回步骤b)。
- [0112] 方面11:根据方面9-10中任一项所述的方法,其中所述方法包括将氢气或一氧化碳或其组合再循环回步骤c)。
- [0113] 方面12:根据方面1-11中任一项所述的方法,其中所述方法包括从步骤b)回收热和/或能量。
- [0114] 方面13:根据方面1-12中任一项所述的方法,其中合成气包含一氧化碳、二氧化碳或氢气或其组合。
- [0115] 方面14:根据方面1-13中任一项所述的方法,其中产物混合物还包含链烷烃、醇、水或二氧化碳或其混合物。
- [0116] 方面15:根据方面1-14中任一项所述的方法,其中产物混合物还包含一种或多种烃,所述一种或多种烃包含两个碳到五个碳范围内的量的碳。
- [0117] 方面16:根据方面1-15中任一项所述的方法,其中合成气到产物混合物的转化率在40%到90%的范围内。
- [0118] 方面17:根据方面1-16中任一项所述的方法,其中产物混合物具有在50%到90%

范围内的烃选择性。

[0119] 方面18:一种装置,其包括:

[0120] a)蒸汽重整器,其与反应器流体连通;其中蒸汽重整器将天然气重整为合成气;

[0121] b)反应器,其与饱和器流体连通;其中通过将合成气与Co/Mn催化剂接触,反应器将合成气转化成包含至少一种烯烃的产物混合物;以及

[0122] c)逆水煤气变换器,其与反应器流体连通;其中至少一些氢气和至少一些二氧化碳被转化成合成气。

[0123] 方面19:根据方面18所述的装置,其中所述装置还包括饱和器,其与蒸汽重整器流体连通;其中饱和器回收废水。

[0124] 方面20:根据方面18-19中任一项所述的装置,其中所述装置还包括酸气去除装置,所述酸气去除装置与反应器流体连通,其中酸气去除装置回收二氧化碳。

[0125] 方面21:根据方面18-20中任一项所述的装置,其中所述装置还包括低温分离装置,所述低温分离装置与反应器流体连通,其中低温分离装置纯化至少一种烯烃。

[0126] 方面22:根据方面18-21中任一项所述的装置,其中所述装置在蒸汽重整器后还包括热和能量回收装置。

[0127] 方面23:根据方面18-22中任一项所述的装置,其中所述装置在蒸汽重整器前还包括加氢脱硫装置。

关键词

- NG: 天然气/轻烃
- HDS: 加氢脱硫
- SR: 蒸汽重整
- HPR: 热和能量回收
- SGP: 合成气硫化
- STO: 合成气到烯烃
- HRC: 热回收和冷却
- AGR: 胺气去除
- OS: 烯烃分离
- RGS: 再循环气体分离
- HC: 烃
- RSR: 逆水煤气变换

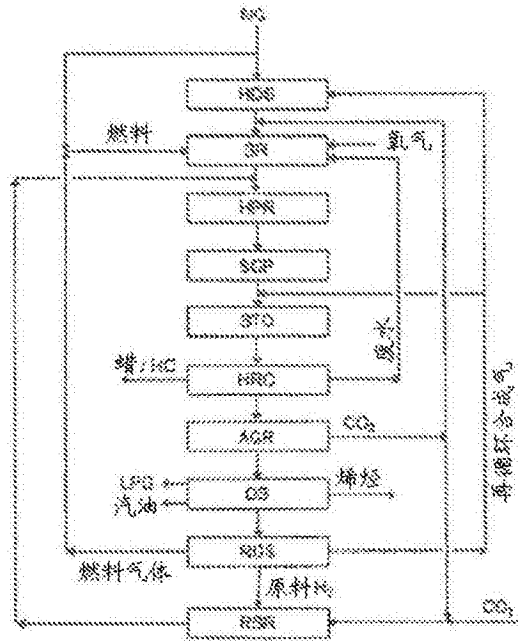


图1