

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 640**

51 Int. Cl.:

C01B 3/24 (2006.01)

C10G 1/00 (2006.01)

B01D 15/30 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.09.2012 PCT/US2012/053685**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.03.2013 WO13033711**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2012 E 12827425 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 2751024**

54 Título: **Integración de un sistema Fischer-Tropsch y generación de gas de síntesis**

30 Prioridad:

01.09.2011 US 201161530147 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.05.2019

73 Titular/es:

**NIQUAN ENERGY LLC (100.0%)
1627 K St, NW, Suite 901
Washington, DC 20006, US**

72 Inventor/es:

ALLAM, RODNEY J.

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 712 640 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Integración de un sistema Fischer-Tropsch y generación de gas de síntesis

Reivindicación de prioridad

5 Esta solicitud reivindica prioridad a la Solicitud de Patente de Estados Unidos de serie No. 61/530,147, presentada el 1 de septiembre de 2011.

Campo técnico

Esta invención se relaciona con la integración de un sistema Fischer-Tropsch (FT) y la generación de gas de síntesis.

Antecedentes

10 Una planta FT integrada comprende un sistema de generación de gas de síntesis de H_2+CO que proporciona gas de alimentación a un sistema de síntesis catalítico de hidrocarburos Fischer-Tropsch con un sistema asociado de energía y energía térmica.

15 La alta eficiencia, el bajo coste de capital, junto con una baja huella de carbono, son los objetivos principales de una instalación total. La patente de Estados Unidos 6,534,551 describe un sistema integrado de generación de gas de síntesis que comprende una unidad de generación de gas de síntesis de dos etapas integrada con una turbina de gas que proporciona al menos parte de la energía requerida para impulsar una planta de producción de O_2 . La planta de O_2 puede ser ya sea una unidad criogénica de separación de aire o un reactor de membrana de transferencia de iones óxido O_2 mixto a alta temperatura integrado con la turbina de gas. El generador de gas de síntesis de dos etapas comprende un POX o ATR acoplado en cualquier caso en una configuración paralela con un reformador de vapor catalítico calentado por gas/hidrocarburo (GHR) en el cual el gas de calentamiento es el producto total mixto de cada reactor.

20 El reactor de síntesis de hidrocarburos FT puede comprender ya sea un sistema de una sola etapa o uno de dos etapas con enfriamiento y separación entre las etapas de las fases líquidas acuosas e hidrocarbonadas del gas de síntesis sin reaccionar y los componentes inertes en la fase gaseosa. Esta corriente de gas separada de la primera etapa se calienta y se usa como alimentación al reactor FT de segunda etapa. La técnica anterior relacionada adicional se divulga en los documentos CA 2752839 A1, US 6,958,364 B1 y US 2007/0142481 A1.

25 Son posibles varios diseños diferentes de reactores FT. Las dos más frecuentemente consideradas son las configuraciones de lecho burbujeante de fase de pasta y de lecho fijo. Cualquiera que sea el concepto de diseño para el sistema de reactor FT que se adopte, debe haber un procedimiento para utilizar de manera eficiente el gas de escape sin condensar que sale del sistema de FT para que se pueda usar de manera efectiva en el sistema de generación de gas de síntesis. El gas de escape contiene flujos significativos de H_2 y CO sin reaccionar más una gran cantidad de CO_2 , CH_4 , C_2 , C_3 y C_4 . El C_3 y el C_4 deben eliminarse como productos valiosos, el CO_2 debe reciclarse en su mayoría a la sección de generación de gas de síntesis junto con la fracción de CH_4 y C_2 , mientras que se debe eliminar el N_2+A inerte para evitar una acumulación en el sistema. El tratamiento de este gas de escape con la máxima eficiencia térmica y la mínima emisión de CO_2 a la atmósfera a bajo coste de capital y consumo de 30 energía es el objeto de esta invención.

Resumen

35 Un método para separar componentes incluye recibir gas de escape de un proceso de reacción de síntesis de hidrocarburos de Fischer-Tropsch. El gas de escape se frota con un aceite ligero al menos a una temperatura atmosférica próxima para eliminar sustancialmente una mezcla de C_3 y C_4 . El C_3 y el C_4 se separan de la mezcla en dos corrientes separadas utilizando columnas de destilación en un Fischer-Tropsch. El método de acuerdo con la invención se define en la reivindicación 1.

40 Los detalles de una o más realizaciones de la invención se exponen en los dibujos adjuntos y en la descripción a continuación. Otras características, objetos y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la descripción y los dibujos, y de las reivindicaciones.

Descripción de los dibujos

La FIG. 1 es un ejemplo de sistema para integrar un sistema FT y la generación de gas de síntesis.

Los símbolos de referencia similares en los diversos dibujos indican elementos similares.

Descripción detallada

50 El gas de escape de un proceso de reacción de síntesis de hidrocarburos de Fischer-Tropsch después de la condensación y la eliminación de las fases líquidas acuosa e hidrocarbonada se tratará en la siguiente secuencia:

1. Frotar el gas de escape con un aceite liviano a una temperatura cercana a la atmosférica para eliminar la mayor parte de los hidrocarburos C_3 y C_4 más los rastros de hidrocarburos de mayor peso molecular presentes en la fase gaseosa. El aceite ligero se toma de una de las corrientes de producto producidas en la unidad de hidrotratamiento, isomerización y separación de aceite/cera FT. El aceite ligero que contiene los componentes C_3 y C_4 disueltos se devuelve a las columnas de destilación en la unidad de mejoramiento FT donde los hidrocarburos C_3+C_4 se separan y se eliminan como corrientes de producto.

2. El gas de escape FT retiene una presión bastante alta, ya que típicamente, la alimentación del gas de síntesis FT es 40 bar, mientras que el gas de escape está a unos 36 bar. El gas de escape contiene el exceso neto de CO_2 producido principalmente en la unidad de generación de gas de síntesis que debe eliminarse continuamente de la planta más el CO_2 que debe reciclarse de nuevo a la unidad de generación de gas de síntesis para lograr la proporción requerida de CO a H_2 en la alimentación FT. Esta proporción está típicamente en el intervalo de 1.9 a 2.1.

Un tratamiento altamente eficiente del gas de escape FT después de la eliminación de C_3+C_4 es separar una porción del gas y eliminar sustancialmente todo el CO_2 equivalente al exceso neto de CO_2 que se produce en todo el sistema. El CO_2 se puede eliminar por absorción en un sistema de frotación con solventes físicos o químicos, tal como Selexol o amina.

La corriente de CO_2 separada está disponible para secuestro en una estructura geológica o para uso en operaciones mejoradas de recuperación de petróleo después de la compresión. La corriente de gas tratada de la unidad de separación de CO_2 puede usarse como una parte de la corriente de combustible para la turbina de gas sin ninguna compresión adicional. Si no se requiere CO_2 puro, la porción separada del gas de escape FT que contiene el producto neto de CO_2 de toda la instalación de FT se puede usar como una parte de la corriente de combustible de turbina de gas y el contenido de CO_2 se descargará a la atmósfera con el escape de la turbina de gas del calentador a fuego. El volumen restante del gas de escape, que contiene el CO_2 reciclado más algunos ($CO+H_2$) y los hidrocarburos C_1+C_2 , luego se comprime a una proporción de baja presión y se recicla al punto de alimentación del gas de síntesis. La compresión es adiabática sin refrigerador posterior, de modo que el calor de la compresión se retiene en la corriente de gas de reciclaje presurizado. El gas de reciclaje se desulfuriza antes de mezclarse con las alimentaciones de gas natural desulfurizado fresco al POX o ATR y al GHR.

3. El gas de escape del sistema de FT que sigue (C_3+C_4) y los pasos de eliminación de CO_2 del producto neto se comprimen a la presión de entrada de generación de gas de síntesis más la caída de presión del sistema. Luego se mezcla con la alimentación neta de gas natural a la sección de generación de gas de síntesis para producir dos corrientes de alimentación separadas, una para el ATR y la otra para el GHR. El GHR produce aproximadamente 27% al 30% del gas de síntesis ($CO+H_2$), mientras que el ATR produce aproximadamente 70% al 73% del gas de síntesis. A pesar de esto, es beneficioso alimentar 40% al 60% de la corriente de reciclaje al GHR y el gas de reciclaje restante al ATR. La desviación hacia el GHR se debe a la diferencia en las vías de reacción para la porción de CO y H_2 de la alimentación de gas de reciclaje a estas unidades. En el reactor ATR o POX, H_2 y CO reaccionan con O_2 y se oxidan a CO_2 y H_2O en el quemador POX que produce calor que reduce la tasa de alimentación de gas natural requerida en una cantidad equivalente. En el GHR, el CO y el CO_2 en la corriente de reciclaje inicialmente experimentan una reacción de metanización con el hidrógeno que reduce el requerimiento de alimentación de gas natural debido a la liberación de calor de la reacción y la producción de CH_4 . El efecto neto es más favorable en términos de la mejora de la eficiencia térmica en el reformador catalítico de vapor/gas natural GHR en comparación con el ATR. Un efecto separado es una conversión ligeramente mayor de reciclar CO_2 a CO por reacción de cambio con hidrógeno en el GHR en comparación con el ATR.

4. Una consideración importante adicional del procedimiento de tratamiento propuesto es la eliminación de (N_2+A) con la porción del gas de escape FT que contiene el producto neto de CO_2 que se define en (2). La acumulación de N_2+A en el sistema como se define, es aproximadamente cinco veces el flujo de A y N_2 fresco en el sistema desde las corrientes de alimentación de oxígeno y gas natural. Nótese que otro punto en el sistema donde se elimina el N_2+A es el PSA de hidrógeno que se alimenta con una porción desplazada y enfriada de la corriente de gas de síntesis del producto que sale de la caldera de calor residual. El gas residual de baja presión de este PSA que contiene ($A+N_2$) se agrega a la corriente de gas combustible que se quema en el calentador a fuego de la turbina de gas.

La FIG. 1 muestra un diagrama del proceso. El balance de calor y material para puntos importantes en FIG1 se muestra en la Tabla 1.

La alimentación 1 de gas natural fresco y el gas 2 combustible reciclado se precalientan en el intercambiador 3 de calor y se desulfuran por separado en las unidades 6 y 7 de todos los compuestos de azufre orgánicos e inorgánicos. Las corrientes 58 y 60 de salida se calientan en los pases 59 y 61 de intercambiadores de calor. Las corrientes 10 y 11 calentadas se mezclan por separado en la proporción del 50% del flujo de la corriente 11 de reciclaje al reactor 33ATR, corriente 12 y 50% del flujo de reciclaje al reactor 34 GHR, corriente 62. El flujo de alimentación total restante al reactor 33 ATR, corriente 13 comprende el flujo 63 de gas natural mezclado con una corriente 15 de vapor superrecalentado y una corriente 17 de oxígeno precalentado. El flujo de alimentación total al reactor 34 GHR, corriente 14 comprende la corriente 64 de flujo de gas natural mezclada con la corriente 16 de vapor supercalentado y la porción de la corriente 62 de reciclaje. La corriente 31 de flujo de salida del reactor 33

ATR se combina con el flujo de salida de los tubos de extremo abierto rellenos de catalizador en el reactor 34 GHR y se usa el flujo total combinado en el lado de concha del reactor tubular GHR para proporcionar el calor requerido para la reacción de reformado de vapor/hidrocarburo. La corriente 32 total del producto de gas de síntesis que sale del lado de concha del reactor 34 GHR pasa a través de una caldera 72 de calor residual que genera vapor 65 de alta presión y un sistema 35 intercambiador de calor que comprende un conjunto de intercambiadores de calor que proporcionan calor 21 y vapor 73 de baja presión con corriente 74 de entrada condensada. Parte de la corriente 73 de vapor se utiliza para la regeneración del solvente de amina en la unidad 57 de eliminación de CO₂. La corriente 36 de gas de síntesis enfriada a una temperatura cercana al ambiente pasa a través de un separador 38 donde se elimina el agua 37 condensada y la corriente 39 de gas pasa a la primera etapa del catalizador de lecho fijo Fischer-Tropsch en sistemas 40 de reactor de tubo que incluyen intercambio de calor para calentar el gas de síntesis a la temperatura de reacción requerida y enfriar los productos que salen de los tubos del reactor. La corriente 58 de producto total del sistema 40 de reactor a una temperatura a la que no están presentes hidrocarburos sólidos pasa a través de un separador 41 que produce una corriente 42 acuosa, una corriente 43 de hidrocarburo y una corriente 44 de producto gaseoso que pasa al sistema 45 de reactor FT de segunda etapa. La corriente de salida del sistema 45 del reactor, corriente 46 se separa en 47 en una corriente 48 acuosa, una corriente 49 de hidrocarburos y una corriente 50 de efluente gaseoso. Las dos corrientes 42 y 48 acuosas se combinan y se envían a un sistema de tratamiento de agua. Las dos corrientes 43 y 49 de hidrocarburos se envían a un sistema 70 de tratamiento que comprende hidrotreatmento y craqueo, isomerización y separación de productos por destilación. Cada uno de los sistemas 40 y 45 de reactor FT se alimenta en el lado de la concha de los reactores tubulares con corrientes 66 y 68 de condensado precalentado que producen corrientes 67 y 69 de vapor que utilizan el calor exotérmico de la reacción FT de síntesis. La corriente 50 de producto gaseoso final a temperatura cercana a la temperatura ambiente pasa a una torre 51 de frotación de aceite donde se frota con una fracción 53 de aceite ligero tomada del sistema de destilación del producto en la unidad 70 y que no tiene contenido de hidrocarburos C₃ y C₄. El contenido de C₃ y C₄ de la corriente 50 se elimina en gran parte en la corriente 52 de salida de aceite que se devuelve a la unidad de destilación del producto en la que el C₃ y C₄ adsorbidos de la corriente 50 se separan y se recuperan como parte de las corrientes 71 de producto. El gas 54 que deja la torre 51 de frotación se divide en dos corrientes. La primera corriente 26 contiene todo el CO₂ que se produce como la corriente de producto neto en toda la instalación. Se trata en el separador 57 de CO₂, que en este caso es un sistema de amina que utiliza parte del vapor 73 de baja presión para la regeneración. El separador 57 de CO₂ se puede luego comprimir en 72 y entregar 83 a una tubería para su eliminación. La segunda corriente 55 mucho más grande que contiene todo el CO₂ reciclado más (H₂+CO) sin reaccionar más CH₄ e hidrocarburos C₂ y (N₂+A) inertes se comprime en 56 y se pasa sin ningún tipo de enfriamiento como la corriente 2 al sistema de generación de gas de síntesis. La corriente 24 de gas tratado que sale del sistema 57 de frotación de amina de eliminación de CO₂ se mezcla con una corriente 84 de alimentación de gas natural para formar la corriente 23 de gas combustible total a la turbina 85 de gas. La turbina de gas se acopla directamente y proporciona toda la potencia para el compresor 86 de aire principal que entrega un vapor 29 de aire de alimentación a la planta 87 de oxígeno criogénico. La turbina de gas también se acopla a un generador eléctrico que proporciona el exceso de energía utilizada principalmente para proporcionar energía eléctrica para el motor de accionamiento del compresor de refuerzo de aire que es parte de la planta 87 de oxígeno criogénico de oxígeno bombeado. La planta 87 de oxígeno suministra una corriente 17 de oxígeno con una pureza del 99.5% en moles para proporcionar alimentación al ATR 33 sin necesidad de compresión adicional. Una corriente 30 de nitrógeno residual se descarga a la atmósfera. Una porción de la corriente 88 de gas de síntesis que sale de la caldera 72 de calor residual a medida que la corriente 75 pasa a través de un convertidor 76 de desplazamiento catalítico de CO, que convierte la mayor parte del CO por reacción con el exceso de vapor a H₂+CO₂. La corriente 89 de gas de salida se enfría en el paso 77 del intercambiador de calor que produce la corriente 78 de calor y la corriente 79 ingresa en la unidad 80 de adsorción de oscilación de presión multilecho. La corriente de alimentación se separa en una corriente 81 de H₂ pura que proporciona el H₂ requerido para el sistema 70 de mejoramiento de producto junto con una corriente 82 de gas combustible de baja presión. La corriente 82 de gas combustible junto con una corriente 19 de gas natural proporciona las corrientes de combustible a un calentador 89 a fuego que utiliza como un gas oxidante la corriente 90 de escape de turbina de gas caliente. Este calentador proporciona vapor 20 de calor. Las corrientes 20, 21 y 78 de calor juntas proporcionan el calor requerido para el precalentamiento de las corrientes de alimentación que incluye el vapor de supercalentamiento y el calentamiento del gas natural, el gas de reciclaje y corrientes de oxígeno. El N₂+A de red que ingresan al sistema en el gas natural de alimentación y el concentrado de O₂ en la planta, y están contenidos en las corrientes 24 y 82 de gas combustible, de modo que después de la combustión se descarguen a la atmósfera a través de la corriente 21 de escape desde el calentador 89 a fuego. La corriente 65 de vapor a alta presión, las corrientes 67 y 69 de vapor a presión media y parte de la corriente 73 de vapor a baja presión se supercalientan y se usan para proporcionar energía en un sistema de turbina de vapor.

Se han descrito varias realizaciones de la invención. Sin embargo, se entenderá que se pueden realizar varias modificaciones sin apartarse del espíritu y alcance de la invención. Por consiguiente, otras realizaciones están dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

60

REIVINDICACIONES

1. Un método para separar componentes, que comprende:

- 5 enfriar una corriente (36) de gas de síntesis a temperatura ambiente y pasar dicho gas enfriado a través de un separador (38) para eliminar el agua condensada; pasar el gas (39) de síntesis que sale de dicho separador (38) a un sistema (40) de reactor Fischer-Tropsch de primera etapa, obteniendo así una corriente (58) de producto de dicho sistema (40) de reactor Fischer-Tropsch de primera etapa a una temperatura en la que no hay hidrocarburos sólidos presentes; pasar la corriente (58) de producto a través de un primer separador (41), produciendo así una primera corriente (42) acuosa, una primera corriente (43) de hidrocarburo y una primera corriente (44) de producto gaseoso que pasa a un sistema (45) de reactor Fischer-Tropsch de segunda etapa;
- 10 pasar la corriente (46) de salida del segundo sistema (45) de reactor Fischer-Tropsch a un segundo separador (47) produciendo así una segunda corriente (48) acuosa, una segunda corriente (49) de hidrocarburos y en una segunda corriente (50) de producto gaseoso a temperatura ambiente;
- enviar las corrientes (43, 44) de hidrocarburos primera y segunda a un sistema (70) de tratamiento que comprende hidrot ratamiento y craqueo, isomerización y separación de productos por destilación;
- 15 frotar la segunda corriente (50) de producto gaseoso con un aceite (53) ligero, en una torre (51) de frotación de aceite para eliminar una mezcla de C₃ y C₄ y para producir una corriente (52) de aceite de salida que comprende el aceite (53) ligero, hidrocarburos C₃ y C₄, en los que el aceite (53) ligero se toma de un sistema de destilación del producto del sistema (70) de tratamiento y no tiene contenido de hidrocarburos C₃ y C₄, donde dicho sistema (70) de tratamiento es alimentado por las corrientes (43, 44) de hidrocarburos primera y segunda y una corriente de H₂ pura
- 20 (81);
- devolver la corriente (52) de aceite de salida a dicho sistema de destilación del producto de dicho sistema (70) de tratamiento;
- separar así C₃ y C₄ de la corriente (52) de aceite de salida en dos corrientes (53, 71) separadas utilizando las columnas de destilación de dicho sistema (70) de destilación del producto;
- 25 dividir el gas (54) que deja la torre (51) de frotación de aceite en dos corrientes, una primera corriente (26) que se va a tratar en un separador (57) para obtener CO₂ puro (27) y una segunda corriente (55) más grande que contiene CO₂, H₂, CO, CH₄, hidrocarburos C₂ sin reaccionar e inertes, donde dicha segunda corriente (55) se comprime (56) y se pasa al sistema de generación de gas de síntesis que proporciona la corriente de gas de síntesis (36).

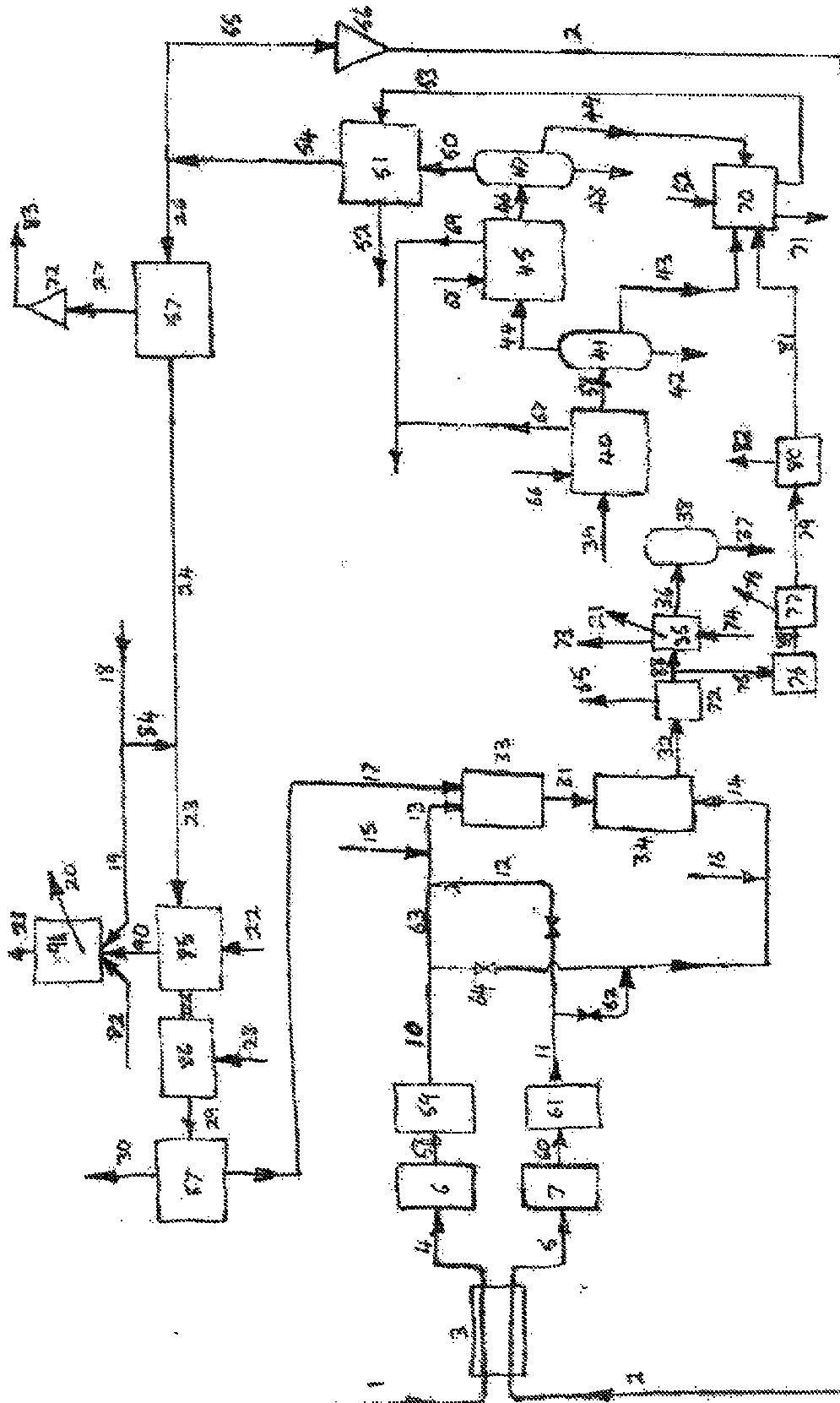


FIG. 1