

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201691757** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2017.03.31

(51) Int. Cl. **C01B 3/38** (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2015.02.27

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА

(31) РА 2014 70094; РА 2014 00263

(32) 2014.02.28; 2014.05.14

(33) DK

(86) PCT/EP2015/054120

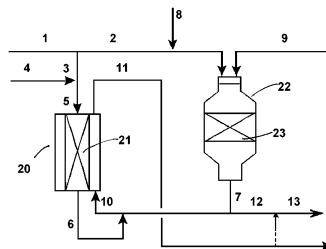
(87) WO 2015/128456 2015.09.03

(71) Заявитель:
ХАЛЬДОР ТОПСЁЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
Аасберг-Петерсен Ким, Дибкьер Иб (DK)

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(57) Способ получения синтез-газа путем каталитического парового риформинга сырья, содержащего углеводороды, посредством параллельно расположенных реактора автотермического парового риформинга и теплообменного риформера, при котором тепло для реакции парового риформинга в теплообменном риформере обеспечивается путем непрямого теплообмена с объединенным выходящим потоком из теплообменного риформера и частью выходящего потока из реактора автотермического парового риформинга.



A1

201691757

201691757

A1

Способ получения синтез-газа

ОБЛАСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к способу получения синтез-газа, используемого для получения жидких углеводородов, в частности, дизельного топлива путем синтеза Фишера-Тропша, метанола или бензина. Изобретение относится, в частности, к способу получения синтез-газа, при котором часть углеводородного сырья проходит через первую технологическую линию риформинга, включающую автотермический риформинг (АТР), в то время как оставшаяся меньшая часть углеводородного сырья проходит через вторую технологическую линию риформинга, включающую теплообменный риформинг, и при котором часть выходящего газа из автотермического риформера используют для того, чтобы обеспечить тепло паровой риформинг в теплообменном риформере путем непрямого теплообмена.

ПРЕДПОСЫЛКИ К СОЗДАНИЮ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Обычная установка для получения бензина, жидких углеводородов, таких как дизельное топливо или метанол, например, из природного газа, состоит, как правило, из следующих основных технологических блоков: (а) блок воздушной сепарации, (b) блок получения синтез-газа путем автотермического риформинга (АТР), (с) собственно блок синтеза, например, дизельного топлива, (d) блок обогащения и/или сепарации. В секции получения синтез-газа углеводородное сырье, как правило, природный газ, обычно подвергают предварительному риформингу, и затем пропускают через автотермический риформер (АТР) для получения синтез-газа. Также, в АТР добавляют кислородсодержащий поток. Такой синтез-газ охлаждают, воду удаляют, и дегидратированный таким образом синтез-газ подвергают конверсии с получением неочищенного продукта. Затем осуществляют обогащение и/или сепарацию неочищенного продукта с очищением от нежелательных побочных продуктов с получением необходимого конечного продукта, такого как дизельное топливо или бензин.

В качестве примера в установке для производства дизельного топлива осуществляют синтез Фишера-Тропша с получением смеси углеводородов, содержащей, например, твердые и жидкие углеводороды, а также ряд легких и

газообразных углеводородов с водородом и монооксидом углерода в качестве реагентов. В этом случае секция обогащения будет, как правило, включать гидрокрекинг для производства конечного продукта, которым является, в основном, дизельное топливо.

В результате синтеза ФТ также зачастую получают сбросный газ в виде так называемого остаточного газа, содержащего непрореагировавший водород и монооксид углерода, а также легкие углеводороды (как правило, с пятью или менее атомами углерода), включая олефины. Зачастую остаточный газ также содержит диоксид углерода и другие, как правило, инертные соединения, такие как азот и аргон. Часть остаточного газа может рециркулироваться в секцию АТР для регулирования молярного отношения H_2/CO в синтез-газе до необходимого значения для синтеза ФТ, которое, как правило, приблизительно равно 2.

В некоторых видах синтеза ФТ, в частности при так называемом низкотемпературном синтезе ФТ, где используют катализаторы, содержащие кобальт, диоксид углерода является инертным компонентом в синтезе, и может быть предпочтительным удалить диоксид углерода частично или полностью из синтез-газа, используемого в способе синтеза ФТ. Другим примером является установка для производства метанола. В этом случае синтез, фактически, – это производство метанола из синтез-газа. Этап обогащения и очистки зачастую представляет собой несколько дистилляционных колонн для получения метанола с необходимой степенью чистоты, в зависимости от конечного применения.

Обычно в установках с большим объемом производства используют АТР в соответствии с описанием выше для получения синтез-газа. Низкое молярное отношение пар/углерод является предпочтительным для обеспечения максимальной эффективности установки (энергоэффективности) и минимальных общих капитальных затрат.

Альтернативой АТР является использование установки по производству синтез-газа на основе парового риформинга (ПРМ). Тем не менее, известно, что для установок с большими объемами производства блоки для получения синтез-газа на основе ПРМ являются менее эффективными, а также требуют больших капитальных затрат.

Установки с большими объемами производства являются затратными, следовательно, улучшение эффективности установки является важным стимулирующим фактором. Одним из известных способов повышения эффективности установки является комбинирование АТР с теплообменным риформингом (ТОР). Реактор ТОР может быть установлен последовательно с АТР, перед ним, или параллельно с АТР. В обоих случаях выходящий поток из АТР используют в качестве источника тепла, необходимого для эндотермической реакции парового риформинга, проходящей в ТОР. Однако выходящий поток из АТР богат монооксидом углерода вследствие того, что для оптимального функционирования АТР необходимо низкое молярное отношение пар/углерод, как правило, менее 1,2, например, менее 1,0 или менее 0,8. При контакте с металлическими поверхностями в определенном диапазоне температур такие газы могут приводить к металлическому запыливанию таких поверхностей, в данном случае, поверхностей теплообменного риформера.

Металлическое запыливание не следует путать с нагарообразованием. Нагарообразование представляет собой явление, когда происходит накопление углеродного материала на катализаторах, в результате чего происходит их дезактивация и/или быстрое увеличение падения давления до высоких уровней. Известными способами минимизации такой проблемы являются насыщение углеводородов в газе, подаваемом в риформер, а также использование катализаторов на основе благородных металлов в качестве катализаторов риформинга. Расщепление ненасыщенных углеводородов происходит легко, и в результате этого в катализаторе происходит нагарообразование. В отличие от нагарообразования, металлическое запыливание представляет собой совершенно иное явление, которое включает процесс распада металла до металлической пыли. Следует понимать, что нагарообразование на катализаторах или на металлических поверхностях не обязательно приводит к металлическому запыливанию. Металлическое запыливание – это разрушительное воздействие газа, богатого монооксидом углерода, на сплавы на основе железа и/или никеля, поэтому обычным способом защиты от металлического запыливания было использование дорогостоящей высоколегированной стали.

Параллельное или последовательное расположение стадий автотермического риформинга и теплообменного риформинга известно специалистам. Например, в документе WO 2012/084135 (Фиг. 4 в настоящем документе) показано последовательное расположение секций, при котором выходящий поток из секции автотермического риформинга вместе с паром поступает в некатализаторную часть (корпусную часть) теплообменного риформера. Таким образом металлическое запыливание в теплообменном риформере уменьшается путем добавления пара к выходящему газу из АТР. Так как в этом случае секции расположены последовательно, такой выходящий газ из АТР не объединяют с газом, прошедшим первичный риформинг, из теплообменного риформера перед отдачей тепла реакциям риформинга в теплообменном риформере. Вместо этого, газ, покидающий катализаторную часть теплообменного риформера, подают в автотермический риформер.

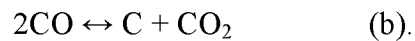
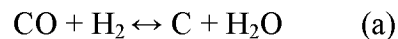
В документе WO-A-2013/189791 также показано последовательное расположение секций, когда часть выходящего из АТР газа используют для нагревания теплообменного риформера, в то время как вторую часть поступает в обход и проходит через котел-утилизатор избыточного тепла. Это осуществляют для того, чтобы решить проблему температурного контроля в теплообменном риформере, например, при загрязнении. Проблемы, связанные с металлическим запыливанием, не рассматриваются.

В документах EP-A-1403216 (Фиг. 2) и EP-A-1106570 показано параллельное расположение реакторов теплообменного риформинга и автотермического риформинга, где все количество выходящего газа из АТР объединяют с газом, прошедшим риформинг, из теплообменного риформера, а затем используют для отдачи тепла реакциям риформинга в теплообменном риформере.

Как указывалось выше, для конструкции установки является преимуществом, когда для оптимизации рентабельности установки молярное отношение пар/углерод снижается, так как, помимо прочего, в способе осуществляют подачу меньшего количества воды. Тем не менее, при снижении молярного отношения пар/углерод в АТР, в частности, до значений менее 1,0, агрессивность выходящего газа из АТР увеличивается, что означает, что также

увеличивается тенденция к металлическому запыливанию. Таким образом, комбинирование АТР, который осуществляют при низких молярных отношениях пар/углерод, и теплообменного риформинга представляет собой трудную, но интересную задачу.

Металлическое запыливание представляет собой сложный процесс, включающий много этапов. Способность газа вызывать металлическое запыливание зачастую оценивается с учетом одной из следующих реакций или обеих этих реакций:



Коэффициент реакции Q для двух реакций может быть выражен следующим образом:

$$\text{Реакция (a): } Q_a = P_{\text{H}_2\text{O}} / (P_{\text{CO}} \times P_{\text{H}_2})$$

$$\text{Реакция (b): } Q_b = P_{\text{CO}_2} / (P_{\text{CO}} \times P_{\text{CO}})$$

Термодинамический потенциал металлического запыливания повышается с уменьшением значений Q_a при определённой температуре металлической поверхности. В приведенных выше формулах P_X обозначает парциальное давление компонента X .

Таким образом, целью настоящего изобретения является предоставление способа получения синтез-газа, комбинирующего использование АТР и ТОР, обеспечивающего повышенную общую эффективность установки для производства таких продуктов как метанол, бензин и дизельное топливо из природного газа.

Эти, а также другие проблемы решаются настоящим изобретением.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к способу получения синтез-газа путем каталитического парового риформинга углеводородного сырья посредством параллельного расположения реактора теплообменного риформинга (ТОР) и

реактора автотермического риформинга (АТР), включающего следующие этапы: прохождение первым углеводородным сырьем через стадию автотермического риформинга и отвод выходящего неочищенного синтез-газа; разделение указанного неочищенного синтез-газа, по меньшей мере, на первую и вторую часть неочищенного синтез-газа; прохождение вторым углеводородным сырьем через катализаторную часть реактора на стадии теплообменного риформинга и отвод синтез-газа, прошедшего первичный риформинг; объединение части или всего количества газа, прошедшего первичный риформинг, с первой частью неочищенного синтез-газа с образованием синтез-газа; и подача синтез-газа через некатализаторную часть реактора на стадии теплообменного риформинга для отдачи тепла реакции парового риформинга в указанной катализаторной части путем непрямого теплообмена с указанным синтез-газом; отвод охлажденного синтез-газа со стадии теплообменного риформинга.

Таким образом, настоящим изобретением предоставляется оригинальный и простой способ решения задачи снижения, уменьшения или устранения металлического запыливания в теплообменном риформере с сохранением высокой эффективности (или низких капитальных затрат) путем сохранения низкого отношения пар/углерод в АТР.

Концепция, когда выходящий поток из АТР объединяют с газом, прошедшим риформинг, из катализаторной части ТОР, хорошо известна. Однако представляется нелогичным объединять лишь часть выходящего потока из АТР с выходящим потоком из катализаторной части ТОР. Температура выходящего потока из АТР выше, чем температура выходящего потока из катализаторной части ТОР. Это означает, температура синтез-газа (смеси выходящего потока из ТОР и первой части неочищенного синтез-газа из АТР) находится в диапазоне между температурой выходящего потока из АТР и температурой выходящего потока из катализаторной части ТОР. При увеличении части выходящего газа из АТР, которая поступает в обвод ТОР (вторая часть неочищенного синтез-газа), температура синтез-газа, поступающего в ТОР, будет снижаться. При снижении температуры синтез-газа также снижается непосредственная причина теплопередачи в ТОР (из-за одинаковых температур и расходов потока на подаче и выходе в катализаторной части ТОР). Это приводит к увеличению необходимой

площади теплопередачи в теплообменном риформере и, следовательно, к увеличению стоимости устройства.

Предпочтительно, вторую часть неочищенного синтез-газа не используют для обеспечения теплом парового риформинга в некатализаторной части реактора на этапе теплообменного риформинга.

Автотермический риформинг (АТР) много раз описан и известен специалистам. Как правило, автотермический риформер включает горелку, камеру сгорания и неподвижный слой катализатора, которые расположены в огнеупорном корпусе высокого давления. Автотермический риформинг описан, например, в части 4 «Studies in Surface Science and Catalysis», номер 152 (2004) под ред. А. Штейнберга и М. Драя (Andre Steynberg and Mark Dry).

В АТР добавляют окислительный газ, а в некоторых случаях добавляют пар. Синтез-газ («синтетический газ»), именуемый в настоящем документе «неочищенный синтез-газ» образуется путем комбинации частичного окисления и парового риформинга в автотермическом риформере.

Термин «окислительный газ» означает поток, содержащий кислород, предпочтительно более 75 об.% кислорода, более предпочтительно более 85 об.% кислорода, наиболее предпочтительно более 95% кислорода. Примерами окислительного газа являются кислород, смесь кислорода и пара, смеси кислорода, пара и аргона и воздух, обогащенный кислородом.

Температура синтез-газа, выходящего из АТР (неочищенного синтез-газа), находится в диапазоне 900 - 1100°C или 950 - 1100°C, как правило, в диапазоне 1000 - 1075°C. Горячий выходящий синтез-газ из автотермического риформера (неочищенный синтез-газ) содержит монооксид углерода, водород, диоксид углерода, пар, остаточный метан, а также различные другие компоненты, включая азот и аргон.

До сих пор решения, предлагаемые для решения проблемы критического коррозионного металлического запыливания, предполагали использование высокостойких сплавов, при этом возрастали капитальные затраты, или функционирование АТР при высоких молярных отношениях пар/углерод, при

этом негативным фактором также являлось увеличение капитальных затрат и/или снижение эффективности установки вследствие необходимости переноса больших количеств воды (пара) в способе.

Термин «углеводородное сырье» означает поток, содержащий углеводороды, который используют в способе. В широком смысле, углеводороды – это органические соединения, содержащие водород и углерод. Углеводороды могут представлять собой простые соединения, такие как, например, метан, CH_4 , и могут содержать более сложные молекулы. Природный газ представляет собой обычное сырье, в котором основным компонентом является метан. Природный газ и десульфурированный природный газ являются примерами углеводородного сырья. Еще одним примером является смесь природного газа и СНГ.

Термин «косвенный теплообмен» означает, что не происходит прямого контакта между катализатором и нагревательной средой, в данном случае синтез-газом, полученным при смешивании первой части неочищенного синтез-газа и газа, прошедшего первичный риформинг, и, следовательно, не происходит прямого контакта со вторым углеводородным сырьем, при необходимости, смешанным с паром, проходящим через катализаторную часть, так как они разделены стенкой.

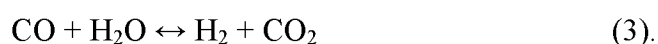
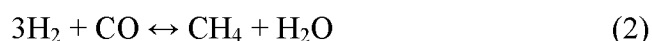
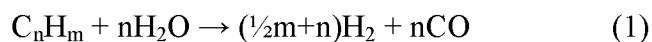
В соответствии с частным вариантом осуществления изобретения, который связан с одним или несколькими вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, способ также включает объединение второй части неочищенного синтез-газа со всем количеством или частью указанного охлажденного синтез-газа. Полученный синтез-газ затем может использоваться на дальнейшем этапе синтеза, например, для производства метанола, дизельного топлива и бензина.

В соответствии с частным вариантом осуществления изобретения, который связан с одним или несколькими вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, указанное первое углеводородное сырье и указанное второе углеводородное сырье выделяют из единого углеводородного сырья, причем перед таким выделением единое углеводородное сырье подвергают предварительному риформингу.

В этом варианте осуществления изобретения единый поток углеводородного сырья разделяют до добавления пара или после, предпочтительно после добавления пара. Ко второму углеводородному сырью, которое подвергают теплообменному риформингу после разделения, может добавляться дополнительное количество пара.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения, который связан с одним или несколькими вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, каждый отдельный поток в виде потока первого углеводородного сырья или потока второго углеводородного сырья или обоих потоков подвергают предварительному риформингу перед прохождением стадии автотермического риформинга или теплообменного риформинга.

В ходе предварительного риформинга, предпочтительно в риформере для адиабатического предварительного риформинга происходит конверсия большей части или всего количества высших углеводородов (углеводородных соединений с 2 и более атомами углерода в молекуле) в соответствии со следующими реакциями:



Реакции (2) и (3), как правило, на выходе из риформера для предварительного риформинга близки к равновесию.

Предпочтительно, стадию предварительного риформинга осуществляют адиабатически в неподвижном слое никелевого катализатора.

Таким образом, адиабатический предварительный риформер предпочтительно содержит неподвижный слой катализатора, в котором активным компонентом является никель на соответствующем носителе, таком, например, как MgO/Al_2O_3 или Mg-Al-шпинель.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения, который связан с одним или несколькими вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, остаточный газ, полученный на дальнейших этапах синтеза дизельного топлива, метанола или бензина, объединяют с первым или вторым углеводородным сырьем. Для установок для производства синтетических углеводородов, таких как дизельное топливо, включающих стадию синтеза Фишера-Тропша, остаточный газ предпочтительно добавляют только к первому углеводородному сырью.

Предпочтительно, термин «остаточный газ» при использовании по тексту настоящего документа означает сбросный газ, полученный в установке синтеза Фишера-Тропша, содержащий:

- 5 - 35 об.% монооксида углерода (CO),
- 5 - 35 об.% водорода (H₂),
- 5 - 35 об.% диоксида углерода (CO₂),
- более 2 об.% метана (CH₄).

Во многих случаях такой остаточный газ также содержит высшие углеводороды, включая олефины, а также аргон и азот.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения, который связан с одним или несколькими вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, молярное отношение пар/углерод в первом углеводородном сырье (т.е. используемом для функционирования АТР) меньше, чем молярное отношение пар/углерод во втором углеводородном сырье (т.е. используемом для функционирования теплообменного риформера). В частности, молярное отношение пар/углерод в первом углеводородном сырье меньше 1,20, предпочтительно меньше 1,0, более предпочтительно меньше 0,9. Например, молярное отношение пар/углерод в первом углеводородном сырье 0,4 - 1,2, или 0,4 - 1,0 или 0,4 - 0,9, в то время как молярное отношение пар/углерод во втором углеводородном сырье составляет, например, 1,5 - 4,0.

Молярное отношение пар-углерод, П/У – это количество молей пара, разделенное на количество молей углеводородного углерода. Количество молей

пара включает все количество пара, добавляемого к углеводородному сырью, непосредственно перед АТР или ТОР (в соответствующих случаях). Углеводородный углерод означает углеводороды, присутствующие в сырье, и включает углеводородный углерод из рециркулируемого остаточного газа.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения, который связан с одним или несколькими вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, объемный расход второго углеводородного сырья составляет 1 - 30%, предпочтительно 5 - 25%, наиболее предпочтительно 5 - 20% или 5 - 15% от объемного расхода объединенного первого и второго углеводородного сырья.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения, который связан с одним или несколькими вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, отношение между объемным расходом второй части потока неочищенного синтез-газа к объемному расходу выходящего неочищенного синтез-газа составляет 50 - 95%, предпочтительно 60 - 90%, наиболее предпочтительно 65 - 85%. При повышении таких отношений (которые в настоящем документе также называются «отношения обвода»), тенденция к металлическому запыливанию снижается, таким образом обеспечивается возможность использования менее дорогостоящих материалов в теплообменном риформере.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения, который связан с одним или несколькими вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, отношение между объемным расходом второй части потока неочищенного синтез-газа к объемному расходу выходящего неочищенного синтез-газа составляет от 15% до значения немного менее 50%, предпочтительно 20 - 49%, более предпочтительно 20 - 45%, наиболее предпочтительно 20 - 40%, например, 20%, 30% или 35%. В таких диапазонах отношение канал обвода в теплообменный риформере металлическое запыливание также снижается, при этом функционирование АТР может осуществляться при отношениях пар/углерод значительно ниже 1, например, 0,6 или 0,4.

Использование теплообменного риформера параллельно с АТР в соответствии с настоящим изобретением приводит к более высокой эффективности установки по сравнению со случаем, когда используют лишь АТР. Это означает, помимо прочего, что размер других секций установки может быть уменьшен, при этом удельная производительность останется на прежнем уровне, измеренная, например, в молях полученного синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) на единицу моль исходного природного газа. Таким образом снижаются капитальные затраты. В дополнение, снижаются затраты, связанные с исходным сырьем, а также уменьшаются выбросы диоксида углерода на произведенную единицу синтез-газа. Более того, также значительно улучшается эффективность с точки зрения энергопотребления, например, с точки зрения потребления кислорода в АТР. Таким образом, настоящим изобретением также обеспечивается возможность использования теплообменного риформера со всеми сопутствующими преимуществами без увеличения вероятности металлического запаливания в таком риформере. Высокий риск металлического запаливания в теплообменном риформере попросту негативно отразится на его функционировании: в теплообменном риформере потребуется использование дорогостоящих металлических сплавов или в АТР потребуется использование высокого отношения пар/углерод, например, 1 или выше.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения, который связан с одним или несколькими вариантами осуществления, приведенными выше или ниже по тексту настоящего документа, из второй части неочищенного синтез-газа, охлажденного синтез-газа или из синтез-газа, полученного путем объединения указанной второй части неочищенного синтез-газа и указанного охлажденного синтез-газа частично или полностью удаляют диоксид углерода. Предпочтительно диоксид углерода удаляют путем абсорбции с использованием подходящего растворителя, с помощью мембранной установки или другим способом. Это обеспечивает более эффективный синтез ФТ, в частности, если используют катализатор на основе кобальта, так как в этом случае CO_2 является инертным компонентом в способе.

В соответствии с частным вариантом осуществления изобретения, который связан с одним или несколькими вариантами осуществления, приведенными

выше или ниже по тексту настоящего документа, вместо автотермического риформинга (АТР) используют частичное каталитическое окисление (ЧКО).

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖА

На прилагаемой фигуре показан частный вариант осуществления изобретения, включающий параллельное расположение реакторов автотермического риформинга и теплообменного риформинга с добавлением остаточного газа на стадии автотермического риформинга.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

На прилагаемой фигуре показано, как единый поток 1 углеводородного сырья, такого как природный газ, которое может подвергаться предварительному риформингу, разделяется на первое углеводородное сырье 2 и второе углеводородное сырье 3. Второе углеводородное сырье объединяют с паром 4 с образованием газового потока 5, который затем проходит через теплообменный риформер 20, в котором расположена одна или несколько труб с катализатором или секций, содержащих катализатор 21 (катализаторная часть). Газовый поток 5 подвергают риформингу при контакте с катализатором 21 с образованием синтез-газа 6, прошедшего первичный риформинг. Первое углеводородное сырье 2, при необходимости, смешанное с паром, смешивают с рециркулируемым остаточным газом 8, полученным на дальнейшем этапе синтеза, такого как синтез Фишера-Тропша, и затем подвергают автотермическому риформингу в блоке 22 АТР, содержащем слой 23 катализатора риформинга, при добавлении кислорода 9. Выходящий неочищенный синтез-газ 7 отводят из АТР, первую его часть объединяют с синтез-газом 6, прошедшим первичный риформинг, с образованием синтез-газа 10. Такой синтез-газ 10 используют для того, чтобы обеспечить теплом реакции риформинга в каталитической части 21 путем непрямого теплообмена. Поэтому синтез-газ 10 проходит через некаталитическую часть (например, корпусную часть) теплообменного риформера 20, в результате чего получают охлажденный синтез-газ 11. Такой охлажденный синтез-газ 11 может объединяться со второй частью 12 неочищенного синтез-газа 7 с получением синтез-газа 13, который используют для дальнейших этапов процесса.

Пример 1

Были произведены расчеты для моделирования секции получения синтез-газа установки «газ-в-жидкость» согласно настоящему изобретению в соответствии с описанием в настоящем документе со ссылкой на прилагаемую фигуру. В качестве исходного сырья (поток 1) используют природный газ (ПГ), смешанный с паром. 10% исходного потока подают в теплообменный риформер (линия 3). Добавляют дополнительное количество пара для получения отношения пар/углерод в потоке, подаваемом в теплообменный риформер, равного 3,5. Оставшуюся часть исходного потока смешивают с остаточным газом (линия 8) из секции синтеза Фишера-Тропша для производства жидких углеводородов и подают в АТР. Количество пара в исходном потоке (линия 1) регулируют таким образом, чтобы отношение пар/углерод в исходном потоке, подаваемом в АТР, составляло 0,6. Количество остаточного газа, которое добавляют в линию 8, регулируют для того, чтобы получить после АТР (линия 7) отношение H_2/CO , равное 2,00. Также, в АТР добавляют кислород через линию 9. Условия способа обеспечивают температуру 1025 °C на выходе из АТР.

Часть выходящего потока (линия 7), т.е. неочищенный синтез-газ из АТР, поступает в обвод теплообменного риформера через линию 12 как вторая часть неочищенного синтез-газа. Оставшуюся часть смешивают с выходящим потоком из катализаторной части теплообменного риформера (линия 6) в виде газа, прошедшего первичный риформинг, с получением потока синтез-газа 10. Путем непрямого теплообмена поток 10 обеспечивает необходимым теплом эндотермическую реакцию парового риформинга в теплообменном реакторе. Общее количество произведенного H_2+CO в блоке получения синтез-газа – это сумма H_2+CO в охлажденном потоке 11 синтез-газа и второй части неочищенного синтез-газа 12.

В таблице ниже приведены результаты расчетов для различных значений отношения потока обвода, т.е. отношения между объемным расходом второй части потока неочищенного синтез-газа (поток 12) к объемному расходу (кмоль/ч.) выходящего неочищенного синтез-газа (поток 7).

Q_a – коэффициент реакции, рассчитанный на основе реакции (а) в настоящем описании. Термодинамический потенциал металлического запыливания повышается с уменьшением значений Q_a .

Отношение потока обвода ¹⁾	Уменьшение CO, Q_a ²⁾ бар	Удельн. производ. (CO+H ₂)/ПГ моль/моль
%		
0	0,0627	3,1777
20	0,0659	3,1777
60	0,0810	3,1777
70	0,0903	3,1777

1) % выходящего газа из АТР, поступающего в обвод теплообменного реактора: поток 12 / поток 7

2) $Q_a = P_{H_2O}/(P_{CO} \cdot P_{H_2})$ для уменьшения CO, $CO + H_2 = C + H_2O$, реакция (а), в корпусной части теплообменного риформера.

Из таблицы видно, что термодинамический потенциал металлического запыливания снижается при увеличении отношения обвода, при этом функционирование установки может осуществляться при низких отношениях пар/углерод в АТР, в данном случае П/У = 0,6. Количество произведенного синтез-газа на единицу природного газа осталось неизменным. Для сравнения производительность также рассчитывалась для конструкции, где использовали лишь АТР (т.е. отдельный АТР, с использованием реактора предварительного риформинга, но без теплообменного риформера). Использование отдельного АТР при идентичных условиях приводит к меньшей удельной производительности: 2,9948 моль CO+H₂ на моль ПГ, а также к более высокому потреблению кислорода: 0,1952 моль O₂ на моль CO+H₂, по сравнению с 0,1769 моль O₂ на моль CO+H₂, что одинаково для всех отношений обвода в таблице. Это также демонстрирует, что эффективность с точки зрения энергопотребления повышается при использовании теплообменного риформера.

Пример 2

Были произведены расчеты для моделирования секции получения синтез-газа установки производства метанола согласно настоящему изобретению в соответствии с описанием в настоящем документе со ссылкой на прилагаемую фигуру. Были установлены те же значения параметров, что и для Примера 1 за исключением того, что отношение П/У в потоке подачи в АТР составляло 0,4.

Другое отличие от параметров, приведенных в Примере 1, это то, что не производили добавление остаточного газа, т.е. объемный расход потока 8 равен нулю.

Для метанола желательно иметь так называемый модуль, равный приблизительно 2. Модуль определяется следующим образом:

$(F_{H_2} - F_{CO_2}) / (F_{CO} + F_{CO_2})$, где F_X – это расход потока для компонента X .

Результаты расчетов приведены в таблице ниже. Видно, что термодинамический потенциал металлического запыливания снижается при увеличении отношения обвода.

Отношение потока обвода ¹⁾	Уменьшение CO Q_a ²⁾ бар
%	
0	0,0444
20	0,0485
60	0,0674
70	0,0790

1) % выходящего газа из АТР, поступающего в обвод теплообменного реактора: поток 12 / поток 7

2) $Q_a = P_{H_2O} / (P_{CO} \cdot P_{H_2})$ для уменьшения CO, $CO + H_2 = C + H_2O$, реакция (а), в корпусной части теплообменного риформера.

Метаноловый модуль для всех случаев одинаков, а именно 1,9514. Для сравнения: метаноловый модуль для конструкции, где используют лишь АТР (с предварительным риформером, но без теплообменного риформера) значительно ниже, а именно 1,8582. Это указывает на то, что синтез-газ, полученный с использованием конструкции, включающей теплообменный риформер, имеет лучший стехиометрический состав для дальнейшего синтеза метанола и, следовательно, может применяться более эффективно, чем синтез-газ, полученный без теплообменного риформера. В дополнение, использование отдельного АТР при идентичных условиях приводит к более высокому потреблению кислорода: 0,1802 моль O_2 на моль $H_2 + CO$ по сравнению с 0,1687 моль O_2 на моль $CO + H_2$, что одинаково для всех отношений обвода в таблице.

Формула изобретения

1. Способ получения синтез-газа путем каталитического парового риформинга углеводородного сырья посредством параллельного расположения реактора теплообменного риформинга (ТОР) и реактора автотермического риформинга (АТР), включающий следующие этапы: прохождение первым углеводородным сырьем через стадию автотермического риформинга и отвод выходящего неочищенного синтез-газа; разделение указанного неочищенного синтез-газа, по меньшей мере, на первую и вторую часть неочищенного синтез-газа; прохождение вторым углеводородным сырьем через катализаторную часть реактора на стадии теплообменного риформинга и отвод синтез-газа, прошедшего первичный риформинг; объединение части или всего количества газа, прошедшего первичный риформинг, с первой частью неочищенного синтез-газа с образованием синтез-газа; и подача синтез-газа через некатализаторную часть реактора на стадии теплообменного риформинга для отдачи тепла реакции парового риформинга в указанной катализаторной части путем непрямого теплообмена с указанным синтез-газом; отвод охлажденного синтез-газа со стадии теплообменного риформинга.

2. Способ по п. 1, дополнительно включающий объединение второй части неочищенного синтез-газа со всем количеством или частью указанного охлажденного синтез-газа.

3. Способ по п. 1 или 2, **отличающийся тем**, что указанное первое углеводородное сырье и указанное второе углеводородное сырье выделяют из единого углеводородного сырья, и перед таким выделением единое углеводородное сырье подвергают предварительному риформингу.

4. Способ по любому из пп. 1 - 3, **отличающийся тем**, что каждый отдельный поток в виде потока первого углеводородного сырья или потока второго углеводородного сырья или обоих потоков подвергают предварительному риформингу перед прохождением стадии автотермического риформинга или теплообменного риформинга.

5. Способ по любому из пп. 1 - 4, **отличающийся тем**, что остаточный газ, полученный на дальнейшей стадии синтеза дизельного топлива, метанола или бензина, объединяют с первым или вторым углеводородным сырьем.

6. Способ по любому из пп. 1 - 5, **отличающийся тем**, что молярное отношение пар/углерод в первом углеводородном сырье меньше, чем молярное отношение пар/углерод во втором углеводородном сырье.

7. Способ по п. 6, **отличающийся тем**, что молярное отношение пар/углерод в первом углеводородном сырье меньше 1,20, предпочтительно меньше 1,0.

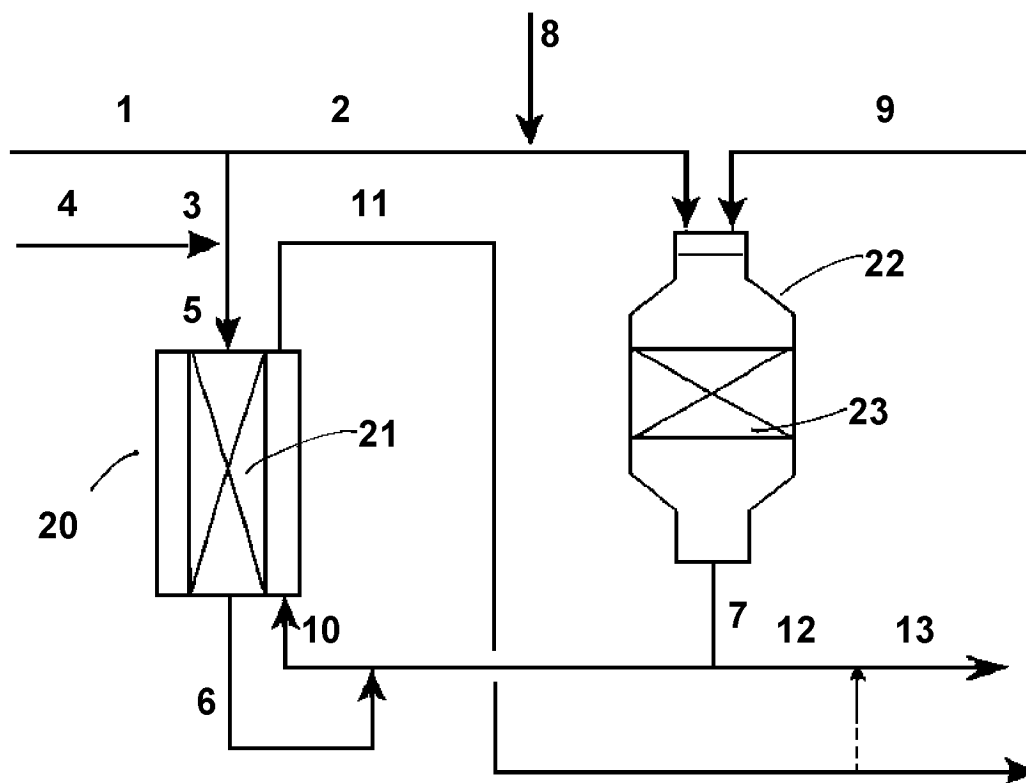
8. Способ по любому из пп. 1 - 7, **отличающийся тем**, что объемный расход второго углеводородного сырья составляет 1 - 30% от объемного расхода объединенного первого и второго углеводородного сырья.

9. Способ по любому из пп. 1 - 8, **отличающийся тем**, что отношение между объемным расходом второй части потока неочищенного синтез-газа к объемному расходу выходящего неочищенного синтез-газа составляет 50 - 95%.

10. Способ по любому из пп. 1 - 9, **отличающийся тем**, что из второй части неочищенного синтез-газа, охлажденного синтез-газа или из синтез-газа, полученного путем объединения указанной второй части неочищенного синтез-газа и указанного охлажденного синтез-газа, частично или полностью удаляют диоксид углерода.

11. Способ по любому из пп. 1 - 10, **отличающийся тем**, что вместо автотермического риформинга (АТР) используют частичное каталитическое окисление (ЧКО).

12. Способ по любому из пп. 1 - 8 и 10 - 11, **отличающийся тем**, что отношение между объемным расходом второй части потока неочищенного синтез-газа к объемному расходу выходящего неочищенного синтез-газа составляет 20 - 49%.



ФИГ. 1