

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 034285

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.01.24

(51) Int. Cl. C01B 3/36 (2006.01)
C01B 3/38 (2006.01)

(21) Номер заявки
201691984

(22) Дата подачи заявки
2015.04.08

(54) СПОСОБ НАГРЕВА РЕАКТОРА АВТОТЕРМИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА (АТР)

(31) РА 2014 00203

(32) 2014.04.08

(33) DK

(43) 2017.01.30

(86) PCT/EP2015/057641

(87) WO 2015/155256 2015.10.15

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
Даль Пер Юл, Кристензен Томас
Зандаль (DK)

(74) Представитель:
Беяева Е.Н. (BY)

(56) EP-A1-1400489
WO-A1-2012123100
EP-A2-0936182
WO-A1-2014037201
US-A1-2004081593

(57) Изобретение относится к способу нагрева реактора автотермического риформинга (АТР) или частичного окисления (ЧО), включающему следующие этапы: нагрев технологического потока с помощью по меньшей мере одного устройства нагрева, введение нагретого технологического потока в реактор АТР или ЧО через основную горелку и нагрев реактора АТР или ЧО до температуры или выше температуры самовоспламенения технологического потока с помощью нагретого технологического потока.

034285 B1

034285 B1

034285

B1

Настоящее изобретение относится к способу нагревания и воспламенения реактора автотермического риформинга (АТР) или реакторов подобного типа.

Предпосылки к созданию изобретения

В известных системах АТР или частичного окисления (ЧО) риформер должен быть нагрет до достаточно высокой температуры перед тем, как исходный поток, содержащий углеводороды и кислород, будет подаваться в реактор для того, чтобы обеспечить самовоспламенение исходного потока и распространение пламени.

В риформерах АТР традиционного типа используют специальную пусковую горелку (П горелку) для нагрева реактора АТР до высокой температуры (т.е. 800-1000°C), которая выше температуры самовоспламенения при атмосферном давлении, до подачи исходного потока, содержащего углеводороды, и исходного потока, содержащего кислород. До подачи исходного потока специальная горелка НФ должна быть удалена и должна заменяться основной технологической горелкой. Такие трудоемкие этапы в соответствии с известным способом требуют больших затрат и времени, так как при особенно высоких температурах должно использоваться оборудование большого объема. Кроме того, в соответствии с известными способами необходимо обеспечивать герметичность соединительных фланцев после монтажа, что также означает необходимость проведения тестов на герметичность в условиях высоких температур после установки основной технологической горелки.

Таким образом, существует необходимость в новом способе, который обеспечивал бы более быстрый и более эффективный запуск реакторов АТР/ЧО и аналогичных систем риформинга.

Краткое изложение сущности изобретения

В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения предоставляется способ, обеспечивающий систему и способ, при котором специальная пусковая горелка может быть исключена.

В соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения предоставляется способ, с помощью которого можно свести к минимуму или полностью устранить этап замены оборудования между нагревом и воспламенением реактора АТР.

В соответствии с третьим аспектом настоящего изобретения предоставляется способ, позволяющий безопасно проводить тестирование герметичности системы АТР в холодном состоянии.

Эти и другие преимущества настоящего изобретения достигаются с помощью способа нагрева реактора АТР или ЧО, включающего следующие этапы:

нагрев технологического потока с помощью по меньшей мере одного устройства нагрева, введение нагретого технологического потока в реактор АТР или ЧО через основную горелку и нагрев реактора АТР или ЧО до температуры или выше температуры самовоспламенения технологического потока с помощью нагретого технологического потока. Т.е. в соответствии с настоящим способом технологический поток нагревают перед введением в риформер АТР/ЧО и используют для нагрева риформера АТР/ЧО до необходимой температуры.

Средства внешнего нагрева технологического потока могут включать оборудование, такое как кожухотрубный теплообменник, огневой нагреватель и т.п.

В известных системах, где реактор АТР нагревают с помощью пусковой горелки (П горелки), после достижения необходимой температуры П горелку удаляют. После удаления П горелки необходимо установить основную горелку и произвести тестирование герметичности системы для того, чтобы убедиться, что основная горелка установлена надлежащим образом, и система герметична. Из-за необходимости замены горелки в известных системах температурный контроль во время воспламенения, вероятнее всего, будет неоптимальным из-за снижения температуры с течением времени, начиная с момента удаления П горелки, таким образом, температура может снизиться ниже температуры самовоспламенения.

Так как нагрев реактора, используемого в способе по настоящему изобретению, осуществляют с помощью технологического потока, который подают в реактор через основную горелку, необходимость в удалении или замене каких-либо частей оборудования между этапом нагрева АТР и этапом воспламенения отсутствует. Такой технологический поток содержит горючие компоненты и может представлять собой, например, углеводородное сырье, смесь углеводородов (например, природного газа) и пара, смесь углеводородов и пара, которую подвергли частичной конверсии в низкотемпературном риформере (при этом такой риформер может являться адиабатическим риформером), смесь углеводородов и водорода, поток, содержащий водород, или поток, содержащий метанол. Любой из вышеуказанных технологических потоков может содержать смесь горючих компонентов и/или CO_2 .

Тот факт, что нет необходимости в замене горелки и/или других частей оборудования при переходе от этапа нагревания к этапу воспламенения, означает, что тестирование герметичности системы может осуществляться упрощенно, в безопасных условиях, так как такое тестирование может проводиться до нагрева системы.

Также в соответствии со способом по настоящему изобретению воспламенение может осуществляться при высоком уровне контроля параметров, например при определенной температуре, так как в этом случае отсутствует необходимость в замене горелки и/или газа, используемого для нагревания реактора.

Предпочтительно подачу кислорода не осуществляют до воспламенения, также подача технологи-

ческого потока через камеру сгорания может осуществляться при изотермических условиях, так как подачу кислорода не осуществляют и не происходит никаких реакций.

В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения до подачи потока в АТР через основную горелку предварительное смешивание горючих компонентов и окислителя не осуществляют.

Термин "реактор ЧО" относится к системам, в которых осуществляют сжигание углеводородного сырья вместе с O_2 с использованием горелки в реакторе при условиях избытка топлива, что приводит к частичному сгоранию углеводородов. Термин "реактор АТР" относится к системам, в которых сжигание сырья, например, в соответствии с описанием для реактора ЧО осуществляют в комбинации с каталитическим риформингом, т.е. когда после частичного окисления следует каталитический паровой риформинг над катализатором парового риформинга.

Температура самовоспламенения может зависеть от различных параметров, которые включают, помимо прочего, отношение пар/углерод (моль H_2O /моль C), содержание высших углеводородов в исходном газе, содержание CO_2 и H_2 в исходном газе, содержание метанола и других оксигенатов в исходном газе, время удержания и/или рабочая температура в реакторе.

Также температура самовоспламенения может зависеть от отношения кислорода и исходного потока, содержащего углеводороды (технологического потока), когда поток кислорода подают в реактор для смешивания с исходным потоком, содержащим углеводороды, для воспламенения.

В случае если нагревание технологического потока осуществляют с помощью огневого нагревателя и/или теплообменника, и происходит конверсия высших углеводородов с использованием предварительного риформера, достигается несколько преимуществ, так как выходящий газ из предварительного риформера может быть дополнительно нагрет до высокой температуры перед подачей в риформер АТР. В предварительном риформере может осуществляться удаление высших углеводородов, в результате чего могут быть изменены ограничивающие параметры в отношении, например, диапазона температур, до которых можно нагревать технологический поток, т.е. выходящий поток из предварительного риформера. Таким образом, с использованием предварительного риформера можно нагревать технологический поток до более высокой температуры без коксообразования или нагарообразования из-за присутствия высших углеводородов.

В контексте настоящего изобретения термин "высшие углеводороды" означает соединения с формулой C_nH_m , где $n \geq 2$, $m \geq 4$.

Предпочтительно технологический поток может содержать менее 20% H_2 , например менее 15% H_2 или менее 10% H_2 . Например, технологический поток, который подвергали предварительному риформингу, может содержать менее 20% H_2 , однако обычно он содержит более 5% H_2 , например 5-15% H_2 . Указанное процентное отношение H_2 означает мольную долю сухого газа, т.е. с исключением парциального давления пара.

Неожиданно заявитель продемонстрировал, что в зависимости от различных факторов большее количество H_2 не обязательно является преимуществом для достижения оптимального воспламенения. Например, может быть предпочтительно использовать технологический поток, содержащий менее 10% H_2 , например менее 5% H_2 , когда технологический поток также содержит природный газ (ПГ), содержащий высшие углеводороды.

Например, было продемонстрировано, что возможно достичь самовоспламенения природного газа, который прошел десульфуризацию и, таким образом, содержит 2-3% H_2 (который добавляют для этапа десульфуризации) и углеводороды $C1-C5$; такое возможно, например, в случае, если технологический поток не подвергают предварительному риформингу до подачи в реактор АТР/ЧО.

В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения непосредственную рециркуляцию выходящего потока из АТР в технологический поток до воспламенения или в ходе него не осуществляют, в результате чего обеспечивается простота технологической схемы. Также способом без непосредственной рециркуляции выходящего потока из АТР в технологический поток может обеспечиваться относительно низкая концентрация H_2 в технологическом потоке, например концентрация H_2 менее 20%, например менее 10% или менее 5% H_2 .

В соответствии с различными вариантами осуществления изобретения технологический поток нагревают до температуры 300-650°C, предпочтительно выше 400°C, в частности 450-600°C или 530-580°C.

Реактор АТР или ЧО нагревают с помощью нагретого технологического потока до температуры выше 300°C, в частности выше 450°C, таким образом, обеспечивается осуществление некоторых предпочтительных вариантов осуществления изобретения. Таким образом, реактор АТР/ЧО может нагреваться до температур в диапазоне 300-650°C, например в диапазоне 450-600°C, 530-580°C или например 470-550°C для того, чтобы обеспечить оптимальные условия для воспламенения.

Заявитель продемонстрировал, что воспламенение горелки ЧО/АТР при повышенном давлении, предпочтительно при температуре в вышеуказанных диапазонах приводит к значительному снижению сажеобразования.

Давление в реакторе АТР или ЧО в ходе воспламенения может предпочтительно быть повышено до 1-80 бар, например по меньшей мере до 10, 12-30 или 15-25 бар. После воспламенения давление может

быть повышено до рабочего. Если воспламенение осуществляют при давлении 15-25 бар, рабочее давление может находиться в диапазоне, например, 25-50 бар.

Настоящий способ может преимущественно осуществляться в установке, содержащей предварительный риформер, а также устройство для нагрева технологического потока до необходимой температуры. Также такая установка может содержать риформер АТР/ЧО с горелкой и устройством подачи технологического потока и кислорода предпочтительно через основную горелку.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления изобретения риформер АТР/НЧИО может нагреваться до 575°C, после чего осуществляют воспламенение при давлении 20 бар. После осуществления воспламенения давление увеличивают, и температура поднимается до уровня рабочей температуры. При таких параметрах воспламенения (575°C, 20 бар) температура/давление находятся вне кривой сажеобразования, когда происходит воспламенение; это означает, что система не проходит этап интенсивного сажеобразования при повышении температуры/давления до уровня рабочих условий.

Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением параметры в пределах указанных диапазонов температур, предпочтительно в диапазоне 450-600°C, и в указанных диапазонах повышенного давления могут быть подобраны таким образом, чтобы избежать сажеобразования в ходе воспламенения и при переходе к рабочим условиям.

В соответствии со способом по настоящему изобретению воспламенение технологического потока, подаваемого через основную горелку, может осуществляться с использованием подачи O_2 через основную горелку. Таким образом, технологический поток и O_2 могут подаваться в риформер при контролируемых условиях. Это означает, что отношение технологического потока и O_2 можно контролировать, а также контролировать режим потока и смешивание потоков, которые подают через горелку.

В риформере АТР/ЧО обработку углеводородного сырья предпочтительно осуществляют путем гипостехиометрического гомогенного горения (или горения при условиях избытка топлива) с получением синтетического газа в камере сгорания. Дальнейшую конверсию синтетического газа осуществляют с помощью реакций каталитического парового риформинга в неподвижном слое катализатора.

В соответствии со способом по настоящему изобретению отношение кислород/углеводород в реакторе АТР/ЧО предпочтительно составляет 0,05-0,30 nm^3/nm^3 , например 0,1-0,25 при воспламенении и 0,50-0,70, например приблизительно 0,60 в ходе функционирования. Расчет исходного отношения потока кислорода и потока углеводородного сырья производят перед добавлением потока пара. Таким образом, расход исходного потока кислорода ($nm^3/ч$) рассчитывают до добавления дополнительного потока пара в горелку, а расход исходного потока углеводородов ($nm^3/ч$) рассчитывают до смешивания исходного потока с потоком углеводородов с образованием технологического потока. Углеводородным сырьем может, как правило, являться природный газ, прошедший этап десульфуризации.

В случае если воспламенение в реакторе АТР осуществляют при отношении кислород/углеводороды 0,5-0,7 nm^3/nm^3 , то температура поднимается (теплота реакции) в течение короткого периода времени (в течение нескольких минут) на несколько сотен градусов °C, а температура в камере сгорания реактора АТР поднимается с 600°C до 1300-1400°C. Это приведет к перепаду температур на огнеупорной футеровке. В случае если воспламенение осуществляют при отношении кислород/углеводороды 0,05-0,30, повышение температуры будет ограниченным, и нагрузка на стенки реактора и другое оборудование будет сниженной по сравнению с воспламенением при рабочем отношении (0,50-0,70).

Температура воспламенения может зависеть от отношения кислород/углеводороды. При увеличении отношения кислород/углеводороды температура воспламенения уменьшается. Это означает, что воспламенение, например, при отношении кислород/углеводороды 0,1 обеспечить более сложно, чем воспламенение при 0,2. Тем не менее, заявитель продемонстрировал, что преимущества воспламенения при более низких отношениях кислород/углеводороды относительно обычных отношений перевешивают недостатки.

Также, при необходимости, в некоторых вариантах технологической схемы может осуществляться частичное предварительное нагревание реактора АТР или ЧО с помощью инертного газа.

Применимые технологические потоки могут, например, содержать десульфурированный природный газ и/или природный газ, прошедший предварительный риформинг.

Состав природного газа (ПГ) может варьироваться в зависимости от происхождения, однако ниже приведены примеры состава для обычного ПГ и тяжелого ПГ (мол.%). Также существует легкий ПГ с пониженным содержанием углеводородов по сравнению с обычным ПГ.

Таблица 1

	Обычный ПГ	Тяжелый ПГ
N_2	0.45	0.79
CO_2	1.20	1.50
CH_4	96.36	84.82

C ₂ H ₆	2.22	6.64
C ₃ H ₈	0.45	3.55
C ₄ H ₁₀	0.23	2.31
C5 и C5+	0.08	0.91

Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением можно использовать обычное технологическое оборудование, которое предпочтительно включает адиабатический предварительный риформер и нагревательное устройство, например огневой нагреватель (также могут использоваться другие виды устройств для предварительного нагрева, например кожухотрубный теплообменник) для нагрева технологического потока углеводородного сырья до высоких температур и подачи такого потока в риформер АТР через основную технологическую горелку с целью нагрева реактора АТР до температур выше температуры самовоспламенения.

Заявитель продемонстрировал, что температура самовоспламенения технологических потоков, например потоков углеводородного сырья, такого как смесь природного газа и пара, при соответствующих условиях, при субстехиометрических условиях или условиях избытка топлива значительно ниже, чем температуры в диапазонах 800-1000°C, которые использовали ранее.

Также было продемонстрировано, что температура самовоспламенения снижается, когда при воспламенении в риформере поднимается давление. Кроме того, воспламенение в реакторе АТР/ЧО в условиях повышенного давления и в условиях избытка топлива, которые применяются при воспламенении, происходит предпочтительно при температуре 450-600°C или более предпочтительно 530-580°C. Также было продемонстрировано, что при самовоспламенении с помощью настоящего способа при повышенном давлении и температурах в диапазоне 300-600°C с частичным добавлением кислорода минимизируется сажеобразование, а также образование остатков углеводородов в ходе воспламенения, а также при дальнейшем нагреве до обычных рабочих температур, при 1000-1300°C.

В итоге описанный способ обеспечивает безопасное начало процесса в реакторе АТР/ЧО без специальной П горелки или другого нагревательного устройства, с использованием интегрированного в процесс нагревательного устройства (устройств) для нагрева исходного газа, содержащего горючие компоненты, непосредственно в нагревательном устройстве. Нагретый технологический поток используют для нагрева расположенного далее по ходу процесса реактора АТР/ЧО до температуры выше температуры самовоспламенения.

Также в соответствии с настоящим изобретением обеспечивается возможность использования обычного исходного потока, содержащего горючие компоненты, без применения специальных химических агентов с низкой температурой воспламенения для начала реакций распространения пламени. Это означает, что настоящим изобретением предоставляется способ, при котором начало функционирования в реакторе может происходить с использованием обычного технологического потока углеводородов без добавок, таких как химические агенты с низкой температурой воспламенения.

Пример. Пуск (П) без специальной П горелки.

В соответствии с данным примером блок АТР состоит из системы для подачи потоков в реактор АТР, огневой нагреватель, предварительный риформер, самого реактора АТР и оборудования для последующей обработки полученного газа.

Такие потоки включают природный газ, пар, кислород и водород. Все газы компрессируются до рабочего давления, а температура повышается до рабочей температуры. Перед подачей в реактор АТР природный газ подвергают десульфуризации.

В ходе тестов исходные потоки объединяли с получением двух потоков, а затем подавали в горелку АТР. Используемая в примере горелка описана в патенте США № 5496170, который включен в настоящий документ посредством ссылки.

В состав первого исходного потока (технологического потока) входил природный газ, водород и пар. Этот поток нагревали до переменной температуры в диапазоне 300-650°C. В состав второго исходного потока входил кислород и пар. Второй поток нагревали приблизительно до 200°C.

В реакторе АТР осуществляли субстехиометрическое сжигание, а затем каталитический паровой риформинг и реакцию сдвига. Состав входящего и выходящего газа определяли с использованием газового хроматографа.

Испытания были проведены успешно, было продемонстрировано, что с использованием вышеописанной конфигурации можно добиться воспламенения при низких температурах в условиях избытка топлива.

Для каждого теста изменяли состав исходного потока или рабочие условия, также осуществляли регистрацию того, было ли достигнуто воспламенение или нет. Подачу первого потока, т.е. потока, содержащего углеводороды, через реактор АТР осуществляли непрерывно.

Перед подачей в реактор АТР поток, содержащий углеводороды, смешивают с паром и нагревают в огневом нагревателе, а затем подают в адиабатический предварительный риформер. Этап подачи в пред-

варительный риформер не является обязательным, и поток может поступать в обвод предварительного риформера. Поток, выходящий из предварительного риформера, подают в отдельную секцию огневого нагревателя и нагревают до температуры в диапазоне 300-650°C.

Смесь, прошедшую предварительное нагревание, подают в риформер АТР, в горелку. В горелке смесь углеводородного сырья может смешиваться с малым потоком пара, который используют для охлаждения горелки.

Подачу кислорода не осуществляют до воспламенения, и подача первого потока, т.е. потока исходной смеси (технологического потока) через камеру сгорания может осуществляться при изотермических условиях, так как подачу кислорода не осуществляют и не происходит никаких реакций.

Исходная смесь проходит через слой катализатора, где происходит адиабатический паровой риформинг, и снижается температура, так как реакции парового риформинга являются эндотермическими.

При проведении испытания поток окислителя (смесь кислорода с 99% чистотой и насыщенного пара) подают в горелку периодически на короткое время. Воспламенение регистрируют путем контроля повышения температуры с помощью термопар. В проведенных испытаниях исходной смеси давали отстояться по меньшей мере в течение 120 с. В течение этого периода должно быть зарегистрировано воспламенение.

Результаты испытаний приведены для варианта конструкции с адиабатическим предварительным риформером, приведенные данные демонстрируют, что при 15 бар и.д. самовоспламенение происходит при температурах >475°C.

Кроме того, заявитель продемонстрировал, что температура воспламенения снижается при увеличении давления, а также температура воспламенения снижается при повышении отношения кислород/ПГ.

Таблица 2

Отношение кислород/ПГ	Отношение пар/углерод	Давление	Температура	Воспламенение
нм ³ /нм ³	моль Н ₂ О/моль С	бар и.д.	°С	Да/Нет
0,20	1,80	15,0	490	Да
0,20	1,80	15,0	490	Да
0,20	1,79	15,0	490	Да
0,20	1,81	15,0	485	Да
0,20	1,79	15,0	485	Да
0,20	1,80	15,0	480	Да
0,20	1,80	15,0	480	Да
0,20	1,80	15,0	475	Да
0,20	1,80	15,0	470	Нет
0,20	1,80	15,0	470	Нет
0,20	1,79	15,0	465	Нет
0,20	1,80	15,0	465	Нет

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ нагрева и воспламенения реактора автотермического риформинга (АТР) или частичного окисления (ЧО), включающий следующие этапы:

нагрев технологического потока, содержащего углеводород, с помощью по меньшей мере одного устройства нагрева с получением нагретого технологического потока,

введение нагретого технологического потока в реактор АТР или ЧО через основную горелку,

нагрев реактора АТР или ЧО до температуры или выше температуры самовоспламенения технологического потока с помощью нагретого технологического потока, реакторы АТР или ЧО нагреты до температуры между 450 и 600°C, и

введение содержащего О₂ потока через основную горелку для воспламенения технологического по-

тока в реакторе, причем технологический поток содержит менее 5% H_2 .

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что технологический поток нагревают до температуры 450-600°C, в частности 530-580°C.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что воспламенение устанавливают при температуре между 450 и 600°C.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что давление в реакторе АТР или ЧО в ходе воспламенения составляет 1-80 бар, 12-30 бар или 15-25 бар.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что кислород вводят в реактор АТР или ЧО через основную горелку, когда температура в реакторе АТР или ЧО достигает, по меньшей мере, температуры самовоспламенения.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что отношение кислород:углеводород в технологическом потоке и потоке подачи кислорода в реактор АТР или ЧО в ходе воспламенения составляет 0,05-0,30 nm^3/nm^3 и в ходе функционирования - 0,50-0,70 nm^3/nm^3 .

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что предварительное нагревание реактора АТР или ЧО осуществляют с помощью инертного газа.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что технологический поток, содержащий углеводород, содержит природный газ, содержащий углеводороды C1-C5.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что технологический поток, содержащий углеводород, содержит пар, 2-3% H_2 и природный газ, содержащий углеводороды C1-C5.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что технологический поток, содержащий углеводород, например природный газ, подвергают десульфуризации предпочтительно перед добавлением пара.

