

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035995**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.09.10

(21) Номер заявки
201891903

(22) Дата подачи заявки
2017.03.06

(51) Int. Cl. **C01B 3/38** (2006.01)
C10G 70/04 (2006.01)
C10G 70/02 (2006.01)

(54) **СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕШАННОГО ПОТОКА СЫРЬЯ
ДЛЯ УСТАНОВКИ ПАРОВОГО РИФОРМИНГА**

(31) **16400005.1**

(32) **2016.03.16**

(33) **EP**

(43) **2019.01.31**

(86) **PCT/EP2017/025037**

(87) **WO 2017/157531 2017.09.21**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**Л'ЭР ЛИКВИД СОСЬЕТЕ АНОНИМ
ПУР Л'ЭТЮД И ЛЕКСПЛОТАСЙОН
ДЕ ПРОСИД ЖОРЖ КЛОД (FR)**

(72) Изобретатель:

**Отт Йёрг, Леманн Манк, Нидинг
Себастьян, Зилайт Кристиан (DE)**

(74) Представитель:

**Веселицкий М.Б., Веселицкая И.А.,
Кузенкова Н.В., Каксис Р.А., Белоусов
Ю.В., Куликов А.В., Кузнецова Е.В.,
Кузнецова Т.В., Соколов Р.А. (RU)**

(56) **US-A1-2011034745
US-B1-7037485
WO-A2-2011016981**

(57) Изобретение относится к способу и устройству для получения смешанного подаваемого потока для установки для парового риформинга из первого подаваемого потока, содержащего метан, и второго подаваемого потока, содержащего высшие углеводороды, олефины и диолефины. В соответствии с изобретением необходимое гидрирование моно- и диолефинов и гидродесульфуризацию органических соединений серы, содержащихся в подаваемом потоке, проводят ступенчато при технологических параметрах, оптимизированных для каждого случая. Кроме того, температура на входе в соответствующую реакционную зону регулируется таким образом, что предотвращается перегрев сырья, который бы в противном случае приводил к нежелательным отложениям нагара, закупориванию и ускоренной деактивации применяемых катализаторов.

035995
B1

035995
B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу получения смешанного подаваемого потока для установки для парового риформинга, которая содержит по меньшей мере одну ступень риформинга. Смешанный подаваемый поток предусматривает первый подаваемый поток, содержащий метан, и второй подаваемый поток, содержащий высшие углеводороды, олефины и диолефины, при этом первый и/или второй подаваемые потоки также содержат органические соединения серы. В качестве первого подаваемого потока можно применять природный газ, а в качестве второго подаваемого потока, например, отработанный газ, полученный при переработке нефти. Второй подаваемый поток также может содержать метан, водород, а также металлы и хлориды.

Кроме того, настоящее изобретение также относится к устройству для осуществления такого способа.

Уровень техники

Углеводороды с помощью пара посредством катализа можно превращать в синтез-газ, т.е. в смеси водорода (H_2) и монооксида углерода (CO). Как объясняется в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 1998, электронное издание, ключевое слово "Получение газа", данный так называемый паровой риформинг представляет собой наиболее часто применяемый способ получения синтез-газа, который впоследствии можно превращать в более ценные основные химические вещества, такие как метанол или аммиак.

Паровой риформинг природного газа проходит с сильным поглощением тепла. Таким образом, его проводят в печи для риформинга, в которой параллельно расположены многочисленные трубы устройства риформинга, содержащие катализатор, в которых происходит реакция парового риформинга. Трубы устройства риформинга в большинстве случаев обогреваются с помощью горелок, установленных на верхней стороне, или на нижней стороне, или на боковых стенках во внутреннем пространстве печи для риформинга и непосредственно обогревающих пространство между трубами устройства риформинга.

После предварительного нагревания с помощью теплообменников или нагревателей с обогревом смесь углеводородов и пара поступает в трубы устройства риформинга после конечного нагревания и там, с помощью катализатора для риформинга, превращается с получением монооксида углерода и водорода. Состав газообразного продукта определяется равновесием реакции; таким образом, помимо монооксида углерода и водорода, газообразный продукт также содержит диоксид углерода, непревращенный метан и пар.

Для оптимизации энергии и/или в случае сырья с высшими углеводородами можно применять так называемое предварительное устройство риформинга после предварительного нагревателя для предварительного крекинга сырья. Затем сырье, предварительно подвергнутое крекингу, в дополнительном нагревателе нагревают до необходимой температуры на входе в главное устройство риформинга, например устройство парового риформинга. Традиционный предварительный риформинг можно определить как способ парового риформинга при ограниченных температурах (значительно ниже $700^\circ C$). Он обеспечивает газообразный промежуточный продукт, основными составляющими которого являются метан и пар. Промежуточный продукт не содержит высших углеводородов или содержит их лишь в небольших количествах. Обычно данный промежуточный продукт дополнительно обрабатывают в устройстве парового риформинга, называемом главным устройством риформинга.

Как объясняется в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, loc. cit., в паровом риформинге обычно применяют катализаторы на основе никеля. Они являются чувствительными к катализаторным ядам, таким как сера, мышьяк, медь, ванадий, свинец и хлор или галогены в целом. В частности, сера значительно снижает активность катализатора и может присутствовать практически во всем сырье, подходящем в качестве исходного материала для парового риформинга. Более ранние системы десульфуризации работали на основе пропитанного активированного угля в качестве адсорбента и при температуре окружающей среды. Тем не менее, эффективность данного способа адсорбции варьируется в зависимости от конкретных соединений серы в подаваемом потоке газа. Вследствие этого в настоящее время предпочтительными являются системы десульфуризации, в которых удаление соединений серы осуществляют за счет оксида цинка в качестве сорбента при значениях температуры, составляющих от 350 до $400^\circ C$. Данные системы десульфуризации, основанные на использовании оксида цинка, являются особенно надежными в отношении абсорбции сероводорода и, с ограничениями, соединений серы, таких как карбонилсульфид и меркаптаны. С другой стороны, для удаления циклических органических соединений серы, таких как, например, тиофены, обычно требуется гидрирование на кобальт-молибденовых или никель-молибденовых катализаторах в присутствии водорода или водородсодержащего газа при значениях температуры, обычно составляющих от 350 до $380^\circ C$. Также приведена ссылка на десульфуризацию с гидрированием или гидродесульфуризацию (HDS). Циклические соединения серы гидрируют с получением сероводорода, который затем связывают ниже по потоку на неподвижном слое оксида цинка. В то же время, такое гидрирование можно применять для гидрирования ненасыщенных углеводородов, например олефинов или диолефинов, в подаваемом газе. Поскольку диапазон значений температуры для данного гидрирования обычно ограничен 250 - $400^\circ C$, содержание ненасыщенных соединений в подаваемом газе должно быть ограничено, поскольку их гидрирование проходит с сильным выделением тепла.

В случае парового риформинга применение метансодержащего природного газа в качестве сырья или так называемого исходного материала является преобладающим; но в зависимости от местной доступности также применяют другие углеводороды, такие как лигроин, сжиженный газ или газы, полученные при переработке нефти. Например, в описании патента США US 3477832 изложен способ получения синтез-газа путем каталитического парового риформинга лигроина и подобных углеводородов. Подразумевается, что в контексте данной заявки лигроин представляет собой углеводороды со средним углеродным числом, составляющим семь, которые предусматривают прямые и разветвленные углеводороды, определенное количество ароматических и олефиновых углеводородов и различные примеси, например компоненты на основе серы. Для переноса данной жидкой смеси веществ при условиях окружающей среды в подаваемый поток для парового риформинга ее выпаривают и нагревают, при этом в идеальном случае температура должна находиться в диапазоне от 260 до 316°C, но ни в коем случае не должна превышать 343°C, поскольку тогда бы происходило разложение компонентов, содержащихся в исходном материале, с образованием нежелательных отложений сажи в установке для парового риформинга и в компонентах установки выше по потоку.

В международной заявке на патент WO 2011/016981 A2 раскрыт способ получения смешанного подаваемого потока для установки для парового риформинга, в котором газы, полученные при переработке нефти, например отработанный газ, полученный при FCC, или отработанный газ, полученный при коксовании, выступают в качестве основы, к газам которой примешивают поток природного газа. Помимо олефинов, оба вида газов, полученных при переработке нефти, также содержат диолефины, такие как 1,3-бутадиен. Считается, что содержание олефинов и содержание в таких потоках органических соединений серы обуславливает необходимость предварительной обработки для предотвращения отложения сажи на катализаторе для риформинга или отравления катализатора соединениями серы, что в противном случае может приводить к деактивации такого катализатора.

Также в описании патента US 7037485 B1 изложено образование смешанного исходного материала для парового риформинга, содержащего поток природного газа и поток газа, полученного при переработке нефти. Два подаваемых потока изначально объединяют и смешивают и затем нагревают путем опосредованного теплообмена с горячим потоком продукта из установки для конверсии CO ниже по потоку относительно установки для парового риформинга. Затем нагретый смешанный поток обрабатывают в реакторе, который содержит катализатор, который проявляет активность в отношении как гидрирования олефинов и соединений серы, так и частичного автотермального риформинга (ATR). В реактор вводят пар, который применяют в качестве регулятора температуры, и необязательно кислород, когда реактор подлежит эксплуатации в режиме частичного ATR, в котором уже осуществлен предварительный риформинг высших углеводородов до метана и составляющих синтез-газа. Недостатком же является логистика, необходимая для обеспечения пара и кислорода. Избыточное добавление пара также может сильно снизить температуру в реакторе и, таким образом, негативно влиять на предварительный риформинг. Кроме того, также ухудшается отделение серы ниже по потоку.

В US 7037485 B1 дополнительно описаны два варианта осуществления способа, в котором поток природного газа и поток газа, полученного при переработке нефти, предварительно обрабатывают полностью раздельно и объединяют лишь перед введением в блок парового риформинга. То, что все устройства предварительной обработки должны соответственно присутствовать в двойном количестве, является большим недостатком.

Описание изобретения

Таким образом, цель настоящего изобретения заключается в указании способа и устройства для получения смешанного подаваемого потока для установки для парового риформинга, лишенных описанных недостатков предшествующего уровня техники.

Данная цель достигается с помощью способа с признаками в соответствии с п.1 формулы изобретения и с помощью устройства с признаками в соответствии с п.10 формулы изобретения. Дополнительные аспекты настоящего изобретения представлены в соответствующих зависимых пунктах формулы изобретения.

Способ по настоящему изобретению

Способ получения смешанного потока сырья для установки парового риформинга, содержащей по меньшей мере одну ступень риформинга, причем упомянутый поток сырья содержит первый подаваемый поток, содержащий метан, и второй подаваемый поток, содержащий высшие углеводороды, олефины и диолефины, где первый и/или второй подаваемые потоки также содержат соединения серы, и где способ предусматривает следующие стадии:

- (a) подвод первого подаваемого потока и второго подаваемого потока,
- (b) нагревание первого подаваемого потока в первом нагревательном устройстве,
- (c) разделение первого подаваемого потока после нагревания в первом нагревательном устройстве на первую часть потока для гидрирования и вторую часть потока для гидрирования, ввод первой части потока для гидрирования в охлаждающее устройство, выгрузка охлажденной первой части потока для гидрирования из охлаждающего устройства, объединение и смешивание охлажденной первой части потока для гидрирования со вторым подаваемым потоком, ввод полученной таким образом смеси в первую

зону гидрирования, по меньшей мере, частичное превращение диолефинов в первой зоне гидрирования при условиях гидрирования диолефинов, выгрузка потока продукта, полученного при гидрировании диолефинов, из первой зоны гидрирования,

(d) введение потока продукта, полученного при гидрировании диолефинов, во вторую зону гидрирования, по меньшей мере, частичное превращение олефинов во второй зоне гидрирования при условиях гидрирования олефинов, выгрузка потока продукта, полученного при гидрировании олефинов, из второй зоны гидрирования,

(e) введение потока продукта, полученного при гидрировании олефинов, в третью зону гидрирования, по меньшей мере, частичное превращение соединений серы в третьей зоне гидрирования при условиях для гидродесульфуризации (HDS) в десульфуризованные углеводороды и сероводород, выгрузка потока продукта, полученного при HDS, из третьей зоны гидрирования,

(f) введение потока продукта, полученного при HDS, по меньшей мере в одну зону адсорбции, заполненную адсорбентом, селективным в отношении сероводорода, по меньшей мере, частичное отделение сероводорода путем адсорбции на адсорбенте, выгрузка потока продукта, полученного в адсорбере, обедненного по сероводороду, из зоны адсорбции,

(g) введение потока продукта, полученного в адсорбере, в качестве смешанного потока сырья по меньшей мере на одну ступень риформинга.

Устройство по настоящему изобретению

Устройство для получения смешанного потока сырья для установки парового риформинга, содержащей по меньшей мере одну ступень риформинга, причем упомянутый поток сырья содержит первый подаваемый поток, содержащий метан, и второй подаваемый поток, содержащий высшие углеводороды, олефины и диолефины, где первый и/или второй подаваемые потоки также содержат соединения серы, и где устройство содержит следующие компоненты, которые между собой сообщены по потоку:

(a) средство для подвода первого подаваемого потока и второго подаваемого потока,

(b) первое нагревательное устройство для нагревания первого подаваемого потока,

(c) разделительное устройство для разделения первого подаваемого потока после нагревания в первом нагревательном устройстве на первую часть потока для гидрирования и вторую часть потока для гидрирования, охлаждающее устройство и средство для введения первой части потока для гидрирования в охлаждающее устройство, средство для выгрузки охлажденной первой части потока для гидрирования из охлаждающего устройства, средство для объединения и смешивания охлажденной первой части потока для гидрирования со вторым подаваемым потоком, средство для введения полученной таким образом смеси в первую зону гидрирования, , средство для выгрузки потока продукта, полученного при гидрировании диолефинов, из первой зоны гидрирования,

(d) вторую зону гидрирования, средство для введения потока продукта, полученного при гидрировании диолефинов, во вторую зону гидрирования, средство для выгрузки потока продукта, полученного при гидрировании олефинов, из второй зоны гидрирования,

(e) третью зону гидрирования (HDS), средство для введения потока продукта, полученного при гидрировании олефинов, в третью зону гидрирования, средство для выгрузки потока продукта, полученного при HDS, из третьей зоны гидрирования,

(f) зону адсорбции, заполненную адсорбентом, селективным в отношении сероводорода, средство для введения потока продукта, полученного при HDS, по меньшей мере в одну зону адсорбции, средство для выгрузки потока продукта, полученного в адсорбере, обедненного по сероводороду, из зоны адсорбции,

(g) по меньшей мере одну ступень риформинга, средство для введения потока продукта, полученного в адсорбере, в качестве смешанного потока сырья по меньшей мере на одну ступень риформинга.

Подразумевается, что сообщение по текучей среде между двумя участками устройства по настоящему изобретению представляет собой любой вид соединения, который обеспечивает протекание текучей среды, например потока газа, из одного в другой из данных двух участков, независимо от каких-либо участков или компонентов между ними.

Подразумевается, что высшие углеводороды в контексте настоящего изобретения представляют собой все углеводороды с более чем одним атомом С в составе молекулы.

Условия конверсии, необходимые для конверсии диолефинов в первой зоне гидрирования, для конверсии олефинов во второй зоне гидрирования и для конверсии соединений серы в третьей зоне гидрирования, известны специалисту в данной области техники из предшествующего уровня техники, например из документов, описанных выше. Необходимые адаптации данных условий к соответствующим техническим требованиям будут сделаны на основе обычных экспериментов.

В соответствии с настоящим изобретением необходимое гидрирование моно- и диолефинов и гидродесульфуризацию органических соединений серы, содержащихся в подаваемом потоке, проводят ступенчато при технологических параметрах, оптимизированных для каждого случая. Кроме того, температура на входе в соответствующую реакционную зону регулируется таким образом, что исключается перегрев сырья, который бы в противном случае приводил к нежелательным отложениям нагара, закупориванию и ускоренной деактивации применяемых катализаторов.

Поскольку существуют катализаторы, которые обеспечивают гидрирование олефинов и гидросульфурризацию органических соединений серы при таких же или подобных технологических параметрах, подразумевается, что в соответствии с настоящим изобретением в случае применения таких катализаторов вторая и третья зоны гидрирования совмещены.

Второй подаваемый поток также может содержать метан, водород, а также металлы и хлориды. Это часто является верным, если в качестве второго подаваемого потока применяют отработанный газ, полученный при переработке нефти.

При осуществлении способа в соответствии с настоящим изобретением к одному или обоим подаваемым потокам добавляют водород, если только достаточное количество водорода уже не присутствует в одном из подаваемых потоков. С этой целью проводят измерение содержания водорода путем отбора проб и анализа подаваемых потоков, возможно, в реальном времени; при необходимости потребность в водороде в соответствии со стехиометрией для стадий гидрирования удовлетворяется за счет рециркуляции рециркулируемого потока водорода из потока продукта на основе водорода, полученного в установке для парового риформинга. Таким образом, в устройстве по настоящему изобретению должны быть предусмотрены соответствующие измерительные точки или точки отбора проб, а также обратный трубопровод для рециркуляции водорода из продукта, полученного при паровом риформинге.

Предпочтительные аспекты изобретения

В предпочтительном аспекте способа по настоящему изобретению объединение и смешивание по меньшей мере части первого подаваемого потока со вторым подаваемым потоком проводят таким образом, что на входе в первую зону гидрирования смесь характеризуется температурой, составляющей менее 300, предпочтительно менее 250, наиболее предпочтительно менее 230°C. В таком случае безопасно обеспечивается предотвращение нежелательных реакций крекинга и полимеризации олефинов, содержащихся в смеси, в частности диолефинов. В этих нежелательных реакциях образуется нагар, который осаждается внутри трубопроводов и устройств и блокирует их механическим образом, таким образом, возрастает потеря давления и нарушается эффективность теплообмена теплообменников. Осаждение нагара на применяемые неподвижные слои катализатора или в них приводит к их деактивации. Для удаления отложений нагара нужно прекратить работу установки для парового риформинга, что приводит к периодам простоя и производственным потерям.

То, что второй подаваемый поток, который содержит олефины и диолефины, добавляют к охлажденной первой части потока для гидрирования и, таким образом, вводят в способ в относительно холодной точке, является большим преимуществом. Данная мера также значительно способствует предотвращению нежелательных реакций крекинга и полимеризации олефинов и диолефинов, содержащихся в смеси. Отдельным преимуществом является то, что второй подаваемый поток, который содержит олефины и диолефины, больше не вступает в контакт с поверхностями для теплообмена в теплообменниках перед конверсией диолефинов в первой зоне гидрирования. Поскольку вследствие ограничений теплообмена указанные поверхности для теплообмена всегда должны быть более горячими, чем необходимая температура потока текучей среды на выходе из теплообменника, на таких поверхностях теплообмена происходит усиленное разложение ненасыщенных углеводородов с образованием нагара.

В разработке приведенного выше аспекта способа по настоящему изобретению поток продукта, полученного при гидрировании диолефинов, объединяют и смешивают со второй частью потока для гидрирования и полученную таким образом смесь вводят во вторую зону гидрирования. В таком случае все олефины доставляются на гидрирование во второй зоне гидрирования. Учитывая, что диолефины во втором подаваемом потоке сначала предварительно гидрировали в первой зоне гидрирования, условия реакции во второй зоне гидрирования можно оптимизировать в отношении гидрирования моноолефинов. Кроме того, снижается выделение тепла во второй зоне гидрирования.

В дополнительной разработке двух приведенных выше аспектов способа по настоящему изобретению в качестве охлаждающего устройства применяют воздухоохладитель или теплообменник, при этом в случае применения теплообменника охлаждение предпочтительно проводят путем опосредованного теплообмена по меньшей мере с частью первого подаваемого потока перед первым нагревательным устройством. Оба охлаждающих устройства обеспечивают достаточное охлаждение первой части потока для гидрирования перед добавлением второго подаваемого потока. В случае применения теплообменника энтальпия первой части потока для гидрирования также используется для нагревания другого потока текучей среды, предпочтительно холодного первого подаваемого потока.

В приведенных выше аспектах способа по настоящему изобретению особенно предпочтительно, если охлаждающая способность охлаждающего устройства и/или количественное соотношение первой части потока для гидрирования и второй части потока для гидрирования выбраны таким образом, что на входе в первую зону гидрирования смесь характеризуется температурой, составляющей менее 300, предпочтительно менее 250, наиболее предпочтительно менее 230°C. Соответственно необходимая температура на входе смеси в первую зону гидрирования может быть установлена либо посредством регулирования охлаждающей способности охлаждающего устройства, либо, в качестве альтернативы, посредством варьирования количественного соотношения первой части потока для гидрирования и второй части потока для гидрирования путем соответственного регулирования количества и потока. Также возможна

комбинация обоих мер. Это приводит к дополнительному числу степеней свободы и увеличенной гибкости при установке необходимой температуры на входе в первую зону гидрирования.

В отдельном аспекте способа по настоящему изобретению второй подаваемый поток вводят в зону адсорбции, которая заполнена адсорбентом, селективным в отношении металлов, перед его объединением и смешиванием по меньшей мере с частью первого подаваемого потока. Подаваемые потоки на основе нефти, такие как отработанные газы, полученные при переработке нефти, могут содержать значительные количества металлов, которые могут действовать как катализаторные яды на ступенях способа ниже по потоку и, таким образом, сначала должны быть удалены.

В дополнительном аспекте способа по настоящему изобретению первое нагревательное устройство выполнено в виде теплообменника, где первый подаваемый поток нагревают путем опосредованного теплообмена с горячим потоком неочищенного продукта на основе синтез-газа из установки для парового риформинга, с горячим потоком дымового газа из печи для риформинга или с горячим потоком газообразного продукта из установки для конверсии CO, преобразования CO ниже по потоку относительно установки для парового риформинга. Вследствие данной меры теплосодержание указанных технологических потоков используют для нагревания первого подаваемого потока и, таким образом, повышается энергоэффективность всего способа.

В разработке способа по настоящему изобретению установка для парового риформинга содержит ступень предварительного риформинга, на которой высшие углеводороды, по меньшей мере, частично превращаются в метан при условиях для предварительного риформинга. Отдельным преимуществом является то, что данную разработку объединяют со способом по настоящему изобретению для получения смешанного потока сырья, поскольку моно- и диолефины, содержащиеся в смешанном потоке сырья, гидрируют до соответствующих алканов, которые затем можно специально предварительно превращать в метан на ступени предварительного риформинга перед подачей смешанного подаваемого потока на главную ступень риформинга.

В отдельном аспекте устройства по настоящему изобретению оно дополнительно содержит средство, которое обеспечивает осуществление объединения и смешивания по меньшей мере части первого подаваемого потока со вторым подаваемым потоком таким образом, что на входе в первую зону гидрирования смесь характеризуется температурой, составляющей менее 300, предпочтительно менее 250, наиболее предпочтительно менее 230°C. В частности, такое средство содержит устройства измерения температуры и регулирования температуры. В таком случае безопасно обеспечивается предотвращение нежелательных реакций крекинга и полимеризации олефинов, содержащихся в смеси, в частности диолефинов. В этих нежелательных реакциях образуется нагар, который осаждается внутри трубопроводов и устройств и блокирует их механическим образом, таким образом, возрастает потеря давления и нарушается эффективность теплообмена теплообменников. Осаждение нагара на применяемые неподвижные слои катализатора или в них приводит к их деактивации. Для удаления отложений нагара нужно прекратить работу установки для парового риформинга, что приводит к периодам простоя и производственным потерям.

То, что благодаря упомянутому устройству второй подаваемый поток, который содержит олефины и диолефины, добавляется к охлажденной первой части потока для гидрирования и, таким образом, вводится в способ в относительно холодной точке, является большим преимуществом. Данная мера также значительно способствует предотвращению нежелательных реакций крекинга и полимеризации олефинов и диолефинов, содержащихся в смеси. Отдельным преимуществом является то, что второй подаваемый поток, который содержит олефины и диолефины, больше не вступает в контакт с поверхностями для теплообмена в теплообменниках перед конверсией диолефинов в первой зоне гидрирования. Поскольку вследствие ограничений теплообмена указанные поверхности для теплообмена всегда должны быть более горячими, чем необходимая температура потока текучей среды на выходе из теплообменника, на таких поверхностях теплообмена происходит усиленное разложение ненасыщенных углеводородов с образованием нагара.

В разработке приведенной выше конфигурации устройства по настоящему изобретению устройство дополнительно содержит средство для объединения и смешивания потока продукта, полученного при гидрировании диолефинов, со вторым частичным потоком для гидрирования и для введения полученной смеси во вторую зону гидрирования. В таком случае все олефины доставляются на гидрирование во второй зоне гидрирования. Учитывая, что диолефины во втором подаваемом потоке сначала предварительно гидрировали в первой зоне гидрирования, условия реакции во второй зоне гидрирования можно оптимизировать в отношении гидрирования моноолефинов. Кроме того, снижается выделение тепла во второй зоне гидрирования.

В дополнительной разработке двух приведенных выше конфигураций устройства по настоящему изобретению в качестве охлаждающего устройства применяются воздухоохладитель или теплообменник, при этом в случае применения теплообменника охлаждение предпочтительно проводится путем опосредованного теплообмена по меньшей мере с частью первого подаваемого потока перед первым нагревательным устройством. Оба охлаждающих устройства обеспечивают достаточное охлаждение первого частичного потока для гидрирования перед добавлением второго подаваемого потока. В случае примене-

ния теплообменника энтальпия первого частичного потока для гидрирования также используется для нагревания другого потока текучей среды, предпочтительно холодного первого подаваемого потока.

В приведенных выше конфигурациях устройства по настоящему изобретению особенно предпочтительно, если охлаждающая способность охлаждающего устройства может быть установлена и/или количественное соотношение первого частичного потока для гидрирования и второго частичного потока для гидрирования может быть выбрано, с помощью по меньшей мере одного устройства для регулирования потока, таким образом, что на входе в первую зону гидрирования смесь характеризуется температурой, составляющей менее 300, предпочтительно менее 250, наиболее предпочтительно менее 230°C. Соответственно необходимая температура смеси на входе в первую зону гидрирования может быть установлена либо посредством регулирования охлаждающей способности охлаждающего устройства, либо, в качестве альтернативы, посредством варьирования количественного соотношения первого частичного потока для гидрирования и второго частичного потока для гидрирования путем соответственного регулирования количества и потока. Также возможна комбинация обоих мер. Это приводит к дополнительному числу степеней свободы и увеличенной гибкости при установке необходимой температуры на входе в первую зону гидрирования.

В отдельной конфигурации устройства по настоящему изобретению устройство дополнительно содержит зону адсорбции, заполненную адсорбентом, селективным в отношении металлов, и которая расположена выше по потоку относительно одного или нескольких средств для объединения и смешивания второго подаваемого потока по меньшей мере с частью первого подаваемого потока. Подаваемые потоки на основе нефти, такие как отработанные газы, полученные при переработке нефти, могут содержать значительные количества металлов, которые могут действовать как катализаторные яды на ступенях способа ниже по потоку и, таким образом, сначала должны быть удалены.

В дополнительном аспекте устройства по настоящему изобретению первое нагревательное устройство выполнено в виде теплообменника и подходит для осуществления опосредованного теплообмена между первым подаваемым потоком и горячим потоком неочищенного продукта на основе синтез-газа из установки для парового риформинга, горячим потоком дымового газа из печи для риформинга или горячим потоком газообразного продукта из установки для конверсии CO (преобразования CO) ниже по потоку относительно установки для парового риформинга. Вследствие данной конфигурации теплосодержание указанных технологических потоков используется для нагревания первого подаваемого потока и, таким образом, повышается энергоэффективность всего способа.

В разработке устройства по настоящему изобретению установка для парового риформинга содержит ступень предварительного риформинга (устройство предварительного риформинга), на которой высшие углеводороды, по меньшей мере, частично превращаются в метан при условиях для предварительного риформинга. Отдельным преимуществом является то, что данную разработку объединяют с устройством по настоящему изобретению для получения смешанного подаваемого потока, поскольку моно- и диолефины, содержащиеся в смешанном подаваемом потоке, гидрируют до соответствующих алканов, которые затем можно специально предварительно превращать в метан на ступени предварительного риформинга перед подачей смешанного подаваемого потока на главную ступень риформинга.

Иллюстративные варианты осуществления и численные примеры

Дополнительные признаки, преимущества и возможные пути осуществления настоящего изобретения также могут быть взяты из следующего описания иллюстративных вариантов осуществления и численных примеров, а также графических материалов. Все описанные и/или проиллюстрированные признаки образуют сущность изобретения сами по себе или в любой комбинации независимо от их включения в формулу изобретения или обратных ссылок на них.

На графических материалах:

на фиг. 1 показан способ получения подаваемого потока природного газа и его последующей конверсии в установке для парового риформинга в соответствии с предшествующим уровнем техники;

на фиг. 2 показано схематическое представление способа по настоящему изобретению и устройства по настоящему изобретению в соответствии с первым аспектом;

на фиг. 3 показано схематическое представление способа по настоящему изобретению и устройства по настоящему изобретению в соответствии со вторым аспектом.

На фиг. 1 способ получения подаваемого потока природного газа и его последующей конверсии в водородсодержащий газообразный продукт в установке для потокового риформинга в соответствии с предшествующим уровнем техники схематически показан в виде технологической блок-схемы (Life Cycle Assessment of Hydrogen Production via Natural Gas Steam Reforming, Spath, P.L., Mann, M.K., National Renewable Energy Laboratory Technical Report, NREL/TP-570-27637, февраль 2001 г., фиг. 1, с. 4).

Подаваемый поток, содержащий углеводороды, например природный газ (NG), направляют на ступень гидрирования (гидр.). В ней проводят гидрирование ненасыщенных углеводородов, например моно- и диолефинов, до соответствующих алканов, а также гидродесульфуризацию (HDS) серосодержащих органических соединений, например меркаптанов, до органических соединений с пониженным содержанием серы и сероводорода (H₂S). Последний адсорбируется или абсорбируется на оксиде цинка (ZnO) на ступени сорбции ниже по потоку и, таким образом, составляющие на основе серы удаляются из исходно-

го материала для устройства для риформинга. Затем исходный материал для устройства для риформинга вводят на ступень парового риформинга (R) и на ней же превращают с паром (V), который вводят подобным образом, с получением неочищенного синтез-газа. Затем неочищенный синтез-газ загружают на ступень конверсии CO (преобразования), на которой монооксид углерода (CO), который содержится в неочищенном синтез-газе, превращают в дополнительный водород с помощью пара, который дополнительно подают (не изображен). Затем поток продукта, полученного на ступени конверсии CO, направляют в установку для адсорбции с перепадом давления (PSA), на которой его разделяют на поток чистого продукта на основе водорода и поток остаточного газа (F). Поток остаточного газа еще содержит горючие компоненты, и его рециркулируют в устройство для риформинга, где он выполняет функцию нагревания печи для риформинга вместе с природным газом, который дополнительно подают. Часть потока чистого продукта на основе водорода рециркулируют на ступень гидрирования в качестве гидрирующего средства.

На фиг. 2 схематически показаны способ по настоящему изобретению и устройство по настоящему изобретению в соответствии с первым аспектом. Посредством трубопровода 10 первый подаваемый поток, в данном случае природный газ, пропускают в теплообменник 30. Посредством трубопровода 20 второй подаваемый поток, в данном случае отработанный газ, полученный при переработке нефти, подают в адсорбер 21, который заполнен адсорбентом, селективным в отношении металлов, например активированным углем, пропитанным серой, и, таким образом, проводят демеаллизацию второго подаваемого потока. Адсорбер дополнительно содержит адсорбент для осаждения хлоридов.

Посредством трубопровода 22 второй подаваемый поток, обедненный по металлам, направляют в конденсатор 23, конденсируют в нем и посредством трубопровода 24 объединяют и смешивают с первым подаваемым потоком в трубопроводе 10. Полученный в результате смешанный подаваемый поток нагревают в теплообменнике 30 путем опосредованного теплообмена с горячим потоком газообразного продукта из установки для конверсии CO (преобразования CO) ниже по потоку от установки для парового риформинга, который посредством трубопровода 32 направляют в теплообменник 30.

Для ограничения роста температуры при нагревании смешанного подаваемого потока в теплообменнике 30 он оснащен перепускной линией, трубопроводом 34 и регулирующим клапаном 35, расположенным в канале 34 трубопровода. Соответственно можно учитывать выделение тепла при гидрировании ненасыщенных углеводородов и температуру на выходе, например, из второй зоны гидрирования можно поддерживать постоянной. В альтернативной конфигурации канал 34 трубопровода и регулирующий клапан 35, расположенный в нем, также могут отсутствовать, и вместо этого охлаждающее устройство может быть интегрировано в канал 31 трубопровода (не изображен). В дополнительной альтернативной конфигурации вместо перепускной линии в составе трубопровода 34, с помощью которого часть горячего потока газообразного продукта из установки для конверсии CO направляют в обход теплообменника 30, может быть присоединена перепускная линия, с помощью которой часть холодного первого подаваемого потока, в данном случае природного газа, направляют в обход теплообменника 30 (не изображена). Также возможны комбинации данных конфигураций.

Посредством трубопровода 31 нагретый, смешанный подаваемый поток выгружают из теплообменника 30 и посредством трубопровода 40 загружают в реактор 41 для гидрирования диолефинов (первая зона гидрирования), который оснащен неподвижным слоем твердого катализатора для гидрирования в форме гранул, который проявляет активность и является селективным в отношении гидрирования олефинов, в частности диолефинов, и при этом является устойчивым к отравлению органическими соединениями серы. Соответствующие катализаторы имеются в наличии на рынке. Условия реакции в реакторе для гидрирования диолефинов, в частности тип и выбранная температура на входе, выбраны таким образом, что, прежде всего, все диолефины, содержащиеся в смешанном подаваемом потоке, но также и меньшую часть содержащихся моноолефинов гидрируют до соответствующих моноолефинов или алканов, и при этом адиабатический рост температуры ограничен. Посредством трубопровода 42 поток продукта, полученного при гидрировании диолефинов, выгружают из реактора для гидрирования диолефинов.

Трубопровод 43, который ответвляется от трубопровода 40, клапан 44, расположенный в канале 43 трубопровода, и дополнительные не изображенные запорные устройства и вспомогательные трубопроводы в основном выполняют функцию присоединения перепускной линии в обход реактора 41 для гидрирования диолефинов, если в дальнейшем нужно будет провести обслуживание при непрерывной работе, например замену содержащегося катализатора для гидрирования. При обычной работе клапан 44 остается закрытым.

Поток продукта, полученного при гидрировании диолефинов, обедненный по диолефинам, который выгружают из реактора для гидрирования диолефинов посредством трубопровода 42, загружают в реактор 51 для гидрирования (вторая зона гидрирования) посредством трубопровода 50. В данном примере он оснащен верхним и нижним неподвижными слоями катализатора. Верхний неподвижный слой катализатора, который образует вторую зону гидрирования, содержит слой твердого катализатора для гидрирования в форме гранул, который проявляет активность и является селективным в отношении гидрирования олефинов, и при этом является устойчивым к отравлению органическими соединениями серы. С

другой стороны, нижний неподвижный слой катализатора, который образует третью зону гидрирования, обеспечивает, прежде всего, десульфуризацию с гидрированием (гидродесульфуризацию, HDS) содержащихся органических компонентов на основе серы. Такие катализаторы известны сами по себе и являются коммерчески доступными; они часто основаны на активных компонентах, представляющих собой никель-молибден (NiMo) или кобальт-молибден (CoMo).

Посредством трубопровода 52 поток продукта, полученного при HDS, выгружают из реактора для гидрирования олефинов. К этому моменту он преимущественно содержит только гидрированные, а значит насыщенные, углеводороды и сероводород. Посредством трубопровода 60 данный поток материала вводят в первый адсорбер 61, который в данном примере содержит две зоны адсорбции, выполненные в виде неподвижных слоев. Верхняя зона адсорбции оснащена слоем твердого адсорбента на основе оксида алюминия, который проявляет активность в отношении адсорбции хлоридов. Нижняя зона адсорбции содержит слой твердого сорбента на основе оксида цинка, предназначенного для удаления сероводорода. Оба сорбента известны сами по себе и являются коммерчески доступными.

Посредством трубопровода 62 первый поток продукта, полученного в адсорбере, обедненный по сероводороду и хлоридам, выгружают из первого адсорбера 61 и посредством трубопровода 70 вводят во второй адсорбер 71, который сконструирован и заполнен так же, как и первый адсорбер 61. Если первый и второй адсорберы соединены последовательно, второй адсорбер выполняет функцию дополнительной обработки потока продукта, полученного в первом адсорбере, в результате чего получают второй поток продукта, полученного в первом адсорбере, дополнительно обедненный по сероводороду и хлоридам, который выгружают из второго адсорбера 71 посредством трубопровода 72.

Трубопровод 63, который ответвляется от трубопровода 60, клапан 64, расположенный в канале 63 трубопровода, и дополнительные не изображенные запорные устройства и вспомогательные трубопроводы, например, выполняют функцию присоединения перепускной линии в обход первого адсорбера 61, если в дальнейшем нужно будет провести обслуживание при непрерывной работе, например замену содержащихся сорбентов.

Посредством трубопровода 72 смешанный подаваемый поток, который к этому моменту полностью прошел предварительную обработку, выгружают из способа или из устройства. Теперь его можно подавать в установку для парового риформинга. Поскольку вследствие своего происхождения и предварительной обработки подаваемый поток к этому моменту содержит значительное количество высших углеводородов, рекомендуется изначально подвергать его предварительному риформингу, при котором высшие углеводороды расщепляются на метан и/или уже частично превращаются в составляющие синтез-газа.

На схематическом представлении способа по настоящему изобретению или устройства по настоящему изобретению в соответствии со вторым аспектом, показанным на фиг. 3, одинаковые номера позиций, по сути, соответствуют стадиям способа и компонентам устройства, уже описанным в объяснении первого аспекта настоящего изобретения, фиг. 1. Соответствующие технологические параметры, технологические стадии, компоненты устройства и вспомогательные объекты также являются такими же, если далее не указано иное.

В отличие от первого аспекта, первый подаваемый поток (природный газ) в данном случае не объединяют со вторым подаваемым потоком (отработанным газом, полученным при переработке нефти) перед нагреванием в теплообменнике 30, а нагревают в теплообменнике отдельно. Это обеспечивает преимущество в том, что значительно снижается риск осаждения нагара в теплообменнике 30, поскольку концентрация ненасыщенных соединений в потоке текучей среды, который направляют в трубопровод 10, значительно меньше, зачастую даже равна нулю. Таким образом, перепускная линия, идущая в обход теплообменника 30, которая предназначена для снижения роста температуры при нагревании, может отсутствовать.

Нагретый первый подаваемый поток выходит из теплообменника 30 посредством трубопровода 31 и разделяется на первый и второй частичные потоки для гидрирования, которые направляют дальше по трубопроводам 45 и 43. Клапан 44 в данном случае выполнен в качестве регулирующего клапана и вместе с дополнительными, частично не изображенными регулирующими устройствами выполняет функцию управления массовыми потоками двух частичных потоков для гидрирования. Посредством трубопровода 45 и клапана 46, расположенного в канале 45 трубопровода, первый частичный пар для гидрирования вводят в охлаждающее устройство 47, которое в данном примере выполнено в виде воздухоохладителя. Охлажденный первый частичный поток для гидрирования выгружают из охлаждающего устройства 47 посредством трубопровода 40 и затем объединяют и смешивают со вторым подаваемым потоком, который подают посредством трубопровода 24 после того, как его сначала демедализируют и конденсировали описанным выше способом.

То, что второй подаваемый поток, который содержит олефины и диолефины, добавляют к охлажденному первому частичному потоку для гидрирования и, таким образом, вводят в способ в относительно холодной точке, является большим преимуществом. Вследствие соответствующей установки охлаждающей способности охлаждающего устройства и/или количественного соотношения первого частичного потока для гидрирования и второго частичного потока для гидрирования обеспечивается то, что на

входе в реактор 41 для гидрирования диолефинов (первая зона гидрирования) смесь характеризуется температурой, составляющей менее 300°C, предпочтительно менее 250°C, наиболее предпочтительно менее 230°C. Данная мера значительно способствует предотвращению нежелательных реакций крекинга и полимеризации олефинов и диолефинов, содержащихся в смеси. Отдельным преимуществом является то, что перед конверсией диолефинов в первой зоне гидрирования второй подаваемый поток больше не вступает в контакт с поверхностями для теплообмена в теплообменниках, например в теплообменнике 30. Поскольку вследствие ограничений теплообмена указанные поверхности для теплообмена всегда должны быть более горячими, чем необходимая температура потока текучей среды на выходе из теплообменника, на таких поверхностях теплообмена происходит усиленное разложение ненасыщенных углеводородов с образованием нагара.

Посредством трубопровода 40 смесь, образованную из охлажденного первого частичного потока для гидрирования и второго подаваемого потока, загружают в реактор 41 для гидрирования диолефинов в качестве первого реактора для гидрирования, что, с учетом его характеристик и режима работы, соответствует описанному выше первому аспекту настоящего изобретения. С помощью соответствующей адаптации, например, охлаждающей способности охлаждающего устройства температуру на входе в реактор для гидрирования диолефинов устанавливают на оптимальное значение.

Посредством трубопровода 42 и клапана 48, расположенного в канале 42 трубопровода, поток продукта, полученного при гидрировании диолефинов, обедненный по диолефинам, выгружают из реактора для гидрирования диолефинов и объединяют со вторым частичным потоком для гидрирования, который подают посредством трубопровода 43. Полученную таким образом смесь направляют в реактор 51 для гидрирования олефинов (вторая зона гидрирования) посредством трубопровода 50. Начиная с номера 50 позиции, второй аспект соответствует первому аспекту настоящего изобретения.

Численные примеры

В следующих численных примерах способ действия настоящего изобретения проиллюстрирован со ссылкой на результаты расчетов, полученных при моделировании. В данном случае не учитываются органические компоненты на основе серы, поскольку для полученных профилей температуры решающим является гидрирование моно- и диолефинов.

Оба примера основаны на природном газе в качестве первого подаваемого потока и на отработанном газе, полученном при переработке нефти, в качестве второго подаваемого потока. Составы первого и второго подаваемых потоков показаны в колонках для трубопровода 10 и трубопровода 24 в таблице потоков материала, указанной ниже. Все дополнительные показания в таблице потоков материала применимы только к примеру 2. Содержание водорода в отработанном газе, полученном при переработке нефти, является достаточным для стадий гидрирования в соответствии с настоящим изобретением, так что рециркуляция водорода из потока продукта на основе водорода, полученного в установке для парового риформинга, может отсутствовать.

Пример 1.

В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения природный газ в качестве первого подаваемого потока направляют в теплообменник 30 посредством трубопровода 10 при комнатной температуре (25°C). Отработанный газ, полученный при переработке нефти, в качестве второго подаваемого потока изначально деме­таллизируют в адсорбере 21 и затем конденсируют в конденсаторе 23, после чего он характеризуется температурой, составляющей 81 °C. Посредством трубопровода 24 второй подаваемый поток объединяют с первым подаваемым потоком. В теплообменнике 30 смешанные подаваемые потоки нагревают так, что температура в трубопроводе 40 составляет 260°C перед входом в реактор 41 для гидрирования диолефинов. Вследствие того, что гидрирование диолефинов и части олефинов проходит с выделением тепла, температура в трубопроводе 50 перед входом на вторую ступень гидрирования (реактор 51, гидрирование олефинов + HDS) составляет приблизительно 290°C. Вследствие того, что при гидрировании олефинов и соединений серы энтальпия реакции снова высвобождается, температура на выходе из реактора 51 составляет приблизительно 360°C (трубопровод 52). При температуре, которая немного ниже данного значения, поток газа поступает в адсорбер 61 посредством трубопровода 60, при этом в адсорбере сероводород, который образуется при гидродесульфуризации, связывается с оксидом цинка.

В аспекте настоящего изобретения, показанном в примере 1, преимуществом является то, что на входе в реактор 41 для гидрирования диолефинов и в реактор 51 для гидрирования олефинов или HDS температура, составляющая 300°C, не превышает. Обеспечивается безопасное поддержание верхней границы, составляющей 343°C, как определено в US 3477832, и, таким образом, предотвращается осаждение нагара на катализаторах для гидрирования и адсорбенте.

Пример 2.

Состав и свойства важных потоков материала в совокупности с последующим объяснением второго примера приведены в указанной таблице потоков материала.

В соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения природный газ в качестве первого подаваемого потока направляют в теплообменник 30 посредством трубопровода 10 при комнатной температуре (25°C). В теплообменнике 30 поток природного газа нагревают без примешивания второго пода-

ваемого потока таким образом, что температура газа в трубопроводе 31 перед разветвлением на трубопроводы 43 и 45 составляет 368°C. Первый частичный поток для гидрирования, ответвленный посредством трубопровода 45, вводят в охлаждающее устройство 47, охлаждают в нем и посредством трубопровода 40 объединяют со вторым подаваемым потоком, который вводят посредством трубопровода 24, и который характеризуется температурой, составляющей 81°C. Затем полученная смесь подается в реактор 41 для гидрирования диолефинов при температуре, составляющей 222°C, и выпускается из указанного реактора по трубопроводу 42 при температуре, составляющей 229°C. После объединения и смешивания со вторым частичным потоком для гидрирования (трубопровод 43) полученная таким образом смесь подается в реактор 51 для гидрирования олефинов или HDS при температуре, составляющей 313°C, и выпускается из него по трубопроводу 52 при температуре, составляющей 354°C.

Таблица потоков материала, пример 2, второй аспект настоящего изобретения.

| № трубопровода | 10 | 24 | 31 | 40 | 42 | 50 | 52 |
|----------------------------|---|--|--|---|---|---|---|
| Назначение | первый подаваемый поток (природный газ) | второй подаваемый поток (отработанный газ, полученный при переработке нефти) | нагретый первый подаваемый поток (природный газ) | Исходный материал - первая зона гидрирования (гидр. диолефинов) | Продукт - первая зона гидрирования (гидр. диолефинов) | Исходный материал - вторая зона гидрирования (гидр. олефинов + HDS) | Продукт - вторая зона гидрирования (гидр. олефинов + HDS) |
| Молярный расход (кмоль/ч.) | 1519 | 428 | 1519 | 808 | 805 | 1945 | 1910 |
| Массовый расход (кг/ч.) | 27610 | 7605 | 27610 | 14508 | 14508 | 35216 | 35216 |
| Температура (°C) | 25 | 81 | 368 | 222 | 229 | 313 | 354 |
| Молярная доля (%) | | | | | | | |
| H ₂ | 0,00 | 21,20 | 0,02 | 11,24 | 10,91 | 4,53 | 2,67 |
| CO | 0,00 | 1,30 | 0,00 | 0,69 | 0,62 | 0,26 | 0,13 |
| CO ₂ | 1,07 | 0,10 | 1,07 | 0,56 | 0,56 | 0,86 | 0,87 |
| H ₂ O | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,07 | 0,03 | 0,16 |
| N ₂ | 2,00 | 3,50 | 2,00 | 2,79 | 2,80 | 2,33 | 2,37 |
| O ₂ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Ar | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Метан | 89,20 | 49,25 | 89,18 | 68,02 | 68,29 | 80,53 | 82,12 |
| Этан | 5,35 | 15,40 | 5,35 | 10,67 | 10,83 | 7,62 | 8,78 |
| Этен | 0,00 | 4,80 | 0,00 | 2,54 | 2,42 | 1,00 | 0,00 |
| Этин | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Пропан | 1,52 | 1,60 | 1,52 | 1,56 | 1,57 | 1,54 | 1,97 |
| Пропен | 0,00 | 1,80 | 0,00 | 0,95 | 0,96 | 0,40 | 0,00 |
| н-Бутан | 0,32 | 0,40 | 0,32 | 0,36 | 0,36 | 0,34 | 0,34 |
| Изобутан | 0,26 | 0,00 | 0,26 | 0,12 | 0,12 | 0,20 | 0,33 |
| Бутен | 0,00 | 0,50 | 0,00 | 0,26 | 0,29 | 0,12 | 0,00 |
| Бутадиен | 0,00 | 0,05 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| н-Пентан | 0,08 | 0,10 | 0,08 | 0,09 | 0,09 | 0,08 | 0,09 |
| Изопентан | 0,08 | 0,00 | 0,08 | 0,04 | 0,04 | 0,06 | 0,06 |
| н-Гексан | 0,12 | 0,00 | 0,12 | 0,06 | 0,06 | 0,09 | 0,10 |

В целом, аспект настоящего изобретения, объясненный в примере 2, имеет те же преимущества, что и объясненный в совокупности с примером 1. Дополнительное преимущество состоит в том, что второй подаваемый поток, который содержит безусловно наибольшую часть олефинов и диолефинов, вводят в способ в относительно холодной точке и, в частности, не нагревают в теплообменнике 30 вместе с первым подаваемым потоком. Вследствие соответствующей установки охлаждающей способности охлаждающего устройства и/или количественного соотношения первого частичного потока для гидрирования и второго частичного потока для гидрирования обеспечивается то, что на входе в реактор 41 для гидрирования диолефинов смесь характеризуется необходимой температурой, составляющей менее 230°C.

Промышленная применимость

В настоящем изобретении предусмотрены способ и устройство для получения смешанного подаваемого потока для установки для парового риформинга. В качестве подаваемых потоков можно применять потоки на основе природного газа и высших углеводородов, которые содержат значительное количество ненасыщенных углеводородов и органических соединений серы. Вследствие ступенчатого гидрирования в соответствии с настоящим изобретением и оптимизированного профиля температуры предотвращается перегрев сырья, который приводит к термическому крекингу, в частности содержащихся ненасыщенных углеводородов, к нежелательному осаждению нагара и, таким образом, к закупориванию устройства и систем ниже по потоку и к ускоренной деактивации применяемых катализаторов. Таким образом, увеличивается полезность установки и, следовательно, экономическая целесообразность установки для парового риформинга ниже по потоку.

Перечень номеров позиций:

- 10 - трубопровод,
- 20 - трубопровод,
- 21 - адсорбер (деметаллизация),
- 22 - трубопровод,
- 23 - конденсатор,
- 24 - трубопровод,
- 30 - теплообменник,
- 31 - трубопровод,
- 32 - трубопровод,
- 33 - трубопровод,
- 34 - трубопровод,
- 35 - клапан,
- 40 - трубопровод,

- 41 - реактор для гидрирования диолефинов (первая зона гидрирования),
- 42 - трубопровод,
- 43 - трубопровод,
- 44 - клапан,
- 45 - трубопровод,
- 46 - клапан,
- 47 - охлаждающее устройство,
- 48 - трубопровод,
- 50 - трубопровод,
- 51 - реактор для гидрирования олефинов + HDS (вторая + третья зоны гидрирования),
- 52 - трубопровод,
- 60 - трубопровод,
- 61 - адсорбер,
- 62 - трубопровод,
- 63 - трубопровод,
- 64 - клапан,
- 70 - трубопровод,
- 71 - адсорбер,
- 72 - трубопровод.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения смешанного потока сырья для установки парового риформинга, содержащей по меньшей мере одну ступень риформинга, причем упомянутый поток сырья содержит первый подаваемый поток, содержащий метан, и второй подаваемый поток, содержащий высшие углеводороды, олефины и диолефины, где первый и/или второй подаваемые потоки также содержат соединения серы, и где способ предусматривает следующие стадии:

- (a) подвод первого подаваемого потока и второго подаваемого потока,
- (b) нагревание первого подаваемого потока в первом нагревательном устройстве,
- (c) разделение первого подаваемого потока после нагревания в первом нагревательном устройстве на первую часть потока для гидрирования и вторую часть потока для гидрирования, ввод первой части потока для гидрирования в охлаждающее устройство, выгрузка охлажденной первой части потока для гидрирования из охлаждающего устройства, объединение и смешивание охлажденной первой части потока для гидрирования со вторым подаваемым потоком, ввод полученной таким образом смеси в первую зону гидрирования, по меньшей мере, частичное превращение диолефинов в первой зоне гидрирования при условиях гидрирования диолефинов, выгрузка потока продукта, полученного при гидрировании диолефинов, из первой зоны гидрирования,
- (d) введение потока продукта, полученного при гидрировании диолефинов, во вторую зону гидрирования, по меньшей мере, частичное превращение олефинов во второй зоне гидрирования при условиях гидрирования олефинов, выгрузка потока продукта, полученного при гидрировании олефинов, из второй зоны гидрирования,
- (e) введение потока продукта, полученного при гидрировании олефинов, в третью зону гидрирования, по меньшей мере, частичное превращение соединений серы в третьей зоне гидрирования при условиях для гидродесульфуризации (HDS) в десульфуризованные углеводороды и сероводород, выгрузка потока продукта, полученного при HDS, из третьей зоны гидрирования,
- (f) введение потока продукта, полученного при HDS, по меньшей мере в одну зону адсорбции, заполненную адсорбентом, селективным в отношении сероводорода, по меньшей мере, частичное отделение сероводорода путем адсорбции на адсорбенте, выгрузка потока продукта, полученного в адсорбере, обедненного по сероводороду, из зоны адсорбции,
- (g) введение потока продукта, полученного в адсорбере, в качестве смешанного потока сырья по меньшей мере на одну ступень риформинга.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что объединение и смешивание по меньшей мере части первого подаваемого потока со вторым подаваемым потоком проводят таким образом, что на входе в первую зону гидрирования смесь характеризуется температурой, составляющей менее 300, предпочтительно менее 250, наиболее предпочтительно менее 230°C.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что поток продукта, полученного при гидрировании диолефинов, объединяют и смешивают со второй частью потока для гидрирования и полученную таким образом смесь вводят во вторую зону гидрирования.

4. Способ по п.2 или 3, отличающийся тем, что в качестве охлаждающего устройства применяют воздухоохладитель или теплообменник, при этом в случае применения теплообменника охлаждение предпочтительно проводят путем опосредованного теплообмена по меньшей мере с частью первого подаваемого потока перед первым нагревательным устройством.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что охлаждающая способность охлаждающего устройства и/или количественное соотношение первой части потока для гидрирования и второй части потока для гидрирования выбраны таким образом, что на входе в первую зону гидрирования смесь характеризуется температурой, составляющей менее 300, предпочтительно менее 250, наиболее предпочтительно менее 230°C.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что перед объединением и смешиванием по меньшей мере с частью первого подаваемого потока второй подаваемый поток вводят в зону адсорбции, которая заполнена адсорбентом, селективным в отношении металлов.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что первое нагревательное устройство выполнено в виде теплообменника, при этом первый подаваемый поток нагревают путем опосредованного теплообмена с горячим потоком неочищенного продукта на основе синтез-газа из установки для парового риформинга, с горячим потоком дымового газа из печи для риформинга или с горячим потоком газообразного продукта из установки для конверсии CO, преобразования CO ниже по потоку относительно установки для потокового риформинга.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что установка для парового риформинга содержит ступень предварительного риформинга, на которой высшие углеводороды, по меньшей мере, частично превращаются в метан при условиях для предварительного риформинга.

9. Устройство для получения смешанного потока сырья для установки парового риформинга, содержащей по меньшей мере одну ступень риформинга, причем упомянутый поток сырья содержит первый подаваемый поток, содержащий метан, и второй подаваемый поток, содержащий высшие углеводороды, олефины и диолефины, где первый и/или второй подаваемые потоки также содержат соединения серы, и где устройство содержит следующие компоненты, которые между собой сообщены по потоку:

(a) средство для подвода первого подаваемого потока и второго подаваемого потока,

(b) первое нагревательное устройство для нагревания первого подаваемого потока,

(c) разделительное устройство для разделения первого подаваемого потока после нагревания в первом нагревательном устройстве на первую часть потока для гидрирования и вторую часть потока для гидрирования, охлаждающее устройство и средство для введения первой части потока для гидрирования в охлаждающее устройство, средство для выгрузки охлажденной первой части потока для гидрирования из охлаждающего устройства, средство для объединения и смешивания охлажденной первой части потока для гидрирования со вторым подаваемым потоком, средство для введения полученной таким образом смеси в первую зону гидрирования, средство для выгрузки потока продукта, полученного при гидрировании диолефинов, из первой зоны гидрирования,

(d) вторую зону гидрирования, средство для введения потока продукта, полученного при гидрировании диолефинов, во вторую зону гидрирования, средство для выгрузки потока продукта, полученного при гидрировании олефинов, из второй зоны гидрирования,

(e) третью зону гидрирования (HDS), средство для введения потока продукта, полученного при гидрировании олефинов, в третью зону гидрирования, средство для выгрузки потока продукта, полученного при HDS, из третьей зоны гидрирования,

(f) зону адсорбции, заполненную адсорбентом, селективным в отношении сероводорода, средство для введения потока продукта, полученного при HDS, по меньшей мере в одну зону адсорбции, средство для выгрузки потока продукта, полученного в адсорбере, обедненного по сероводороду, из зоны адсорбции,

(g) по меньшей мере одну ступень риформинга, средство для введения потока продукта, полученного в адсорбере, в качестве смешанного потока сырья по меньшей мере на одну ступень риформинга.

10. Устройство по п.9, отличающееся тем, что устройство дополнительно содержит средство, которое обеспечивает осуществление объединения и смешивания по меньшей мере части первого подаваемого потока со вторым подаваемым потоком таким образом, что на входе в первую зону гидрирования смесь характеризуется температурой, составляющей менее 300, предпочтительно менее 250, наиболее предпочтительно менее 230°C.

11. Устройство по п.9 или 10, отличающееся тем, что устройство дополнительно содержит средство для объединения и смешивания потока продукта, полученного при гидрировании диолефинов, со второй частью потока для гидрирования и для введения полученной смеси во вторую зону гидрирования.

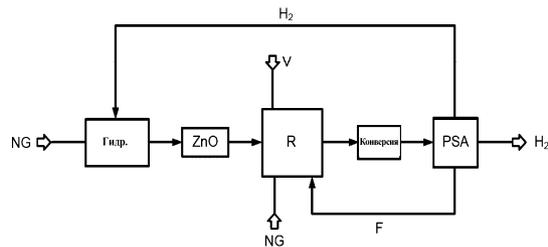
12. Устройство по пп.9-11, отличающееся тем, что в качестве охлаждающего устройства применяется воздухоохладитель или теплообменник, при этом в случае применения теплообменника охлаждение предпочтительно проводится путем опосредованного теплообмена по меньшей мере с частью первого подаваемого потока перед первым нагревательным устройством.

13. Устройство по любому из предыдущих пунктов, отличающееся тем, что охлаждающая способность охлаждающего устройства может быть установлена и/или количественное соотношение первой части потока для гидрирования и второй части потока для гидрирования может быть выбрано с помощью устройства для регулирования потока таким образом, что на входе в первую зону гидрирования смесь характеризуется температурой, составляющей менее 300, предпочтительно менее 250, наиболее предпочтительно менее 230°C.

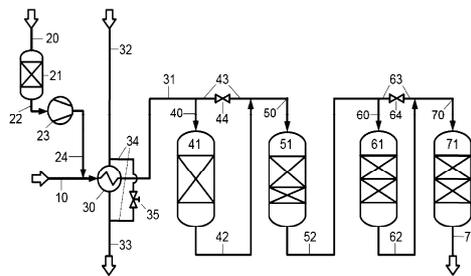
14. Устройство по любому из предыдущих пунктов, отличающееся тем, что устройство дополнительно содержит зону адсорбции, которая заполнена адсорбентом, селективным в отношении металлов, и которая расположена выше по потоку относительно одного или нескольких средств для объединения и смешивания второго подаваемого потока по меньшей мере с частью первого подаваемого потока.

15. Устройство по любому из предыдущих пунктов, отличающееся тем, что первое нагревательное устройство выполнено в виде теплообменника и подходит для осуществления опосредованного теплообмена между первым подаваемым потоком и горячим потоком неочищенного продукта на основе синтез-газа из установки для парового риформинга, горячим потоком дымового газа из печи для риформинга или горячим потоком газообразного продукта из установки для конверсии CO, преобразования CO ниже по потоку относительно установки для парового риформинга.

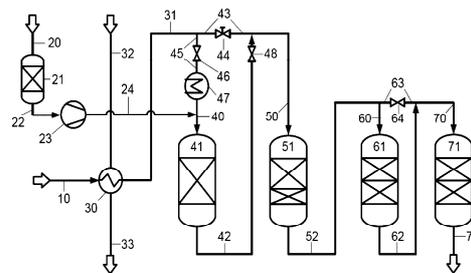
16. Устройство по любому из предыдущих пунктов, отличающееся тем, что установка для парового риформинга содержит ступень предварительного риформинга, на которой высшие углеводороды, по меньшей мере, частично превращаются в метан при условиях для предварительного риформинга.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

