

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202091417 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2020.08.28

(51) Int. Cl. C01B 3/38 (2006.01)  
C10K 3/02 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2018.11.15

(54) СПОСОБ И СИСТЕМА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА

(31) PA 2017 00699

(72) Изобретатель:

(32) 2017.12.08

Мортенсен Петер Мельгаард,  
Аасберг-Петерсен Ким (DK)

(33) DK

(86) PCT/EP2018/081407

(74) Представитель:

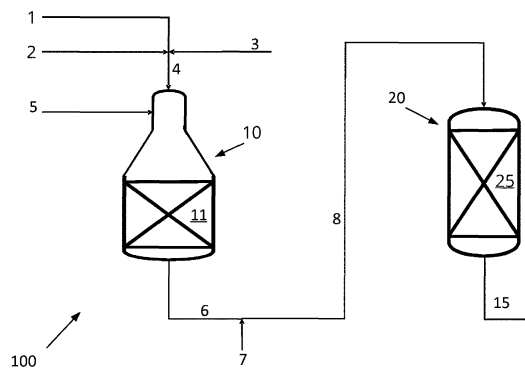
(87) WO 2019/110267 2019.06.13

Квашнин В.П. (RU)

(71) Заявитель:

ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK)

(57) Изобретение относится к способу получения синтез-газа, причем указанный способ включает стадии а) взаимодействия потока углеводородного исходного сырья с потоком окислительного газа в реакторе риформинга с получением, таким образом, потока первого синтез-газа; б) подачи нагретого потока газа, обогащенного CO<sub>2</sub>, в адиабатический реактор пост-конверсии, содержащий второй катализатор, активный для катализа реакций парового риформинга метана, метанирования и обратной конверсии водяного газа; и с) предоставления по меньшей мере части потока первого синтез-газа и указанного нагретого потока газа, обогащенного CO<sub>2</sub>, возможности подвергаться реакциям парового риформинга метана, метанирования и обратной конверсии водяного газа в указанном адиабатическом реакторе пост-конверсии с получением, таким образом, потока газообразного продукта, причем указанный поток газообразного продукта представляет собой поток синтез-газа. Изобретение также относится к системе для получения синтез-газа.



202091417  
A1

202091417  
A1

## СПОСОБ И СИСТЕМА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА

### Описание

#### ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Варианты осуществления изобретения в общем относятся к системе и способу для получения синтез-газа. В частности, изобретение относится к системе и способу, направленному на получение конвертированного потока с относительно низким соотношением  $H_2/CO$ .

#### ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Каталитическое получение синтез-газа путем парового риформинга углеводородного сырья известно на протяжении десятилетий. Эндотермическая реакция парового риформинга обычно проводится в установке парового риформинга метана (SMR). Установка парового риформинга или установка парового риформинга метана имеет несколько заполненных катализатором трубок, помещенных в печь или нагреватель с огненным обогревом для обеспечения теплоты для эндотермической реакции. Эти трубки обычно имеют длину 10 - 14 метров и внутренний диаметр 7 - 15 см. Теплота для эндотермической реакции подается путем сжигания топлив в горелках в печи. Температура на выходе синтез-газа из установки парового риформинга зависит от применения синтез-газа, но обычно она будет находиться в диапазоне от 650 °C до 980 °C.

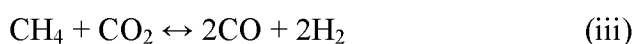
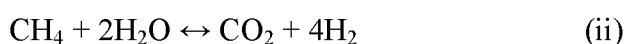
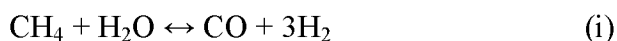
Известно, что образование углеродистых отложений на катализаторе, используемом при каталитическом получении синтез-газа путем парового риформинга, является проблемой, особенно для получения синтез-газов с относительно низким соотношением  $H_2/CO$ . Следовательно, требуются катализаторы, устойчивые к образованию углеродистых отложений. Такими

катализаторами, устойчивыми к образованию углеродистых отложений, являются, например, катализаторы на основе благородных металлов, частично пассивированные никелевые катализаторы и промотированные никелевые катализаторы. Кроме того, риформинг газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , в промышленных масштабах обычно требует совместной подачи воды для снижения степени воздействия газа в отношении образования углеродистых отложений. С термодинамической точки зрения, чтобы способствовать получению синтез-газа с низким соотношением  $\text{H}_2/\text{CO}$ , выгодно иметь высокую концентрацию  $\text{CO}_2$  и низкую концентрацию водяного пара в потоке исходного сырья. Однако работа в таких условиях может быть неосуществима из-за возможности образования углеродистых отложений на катализаторе.

Альтернативным получением синтез-газа с низким соотношением  $\text{H}_2/\text{CO}$  путем парового риформинга является процесс риформинга с пассивированием серой (SPARG), который можно использовать для получения синтез-газа с относительно низким соотношением  $\text{H}_2/\text{CO}$ . Этот процесс требует десульфуризации полученного синтез-газа для получения синтез-газа, не содержащего серы.

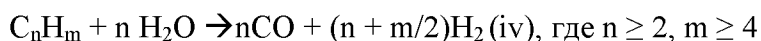
Больше подробностей о различных процессах получения синтез-газа с низким соотношением  $\text{H}_2/\text{CO}$  можно найти в «Industrial scale experience on steam reforming of  $\text{CO}_2$ -rich gas», P.M. Mortensen & I. Dybkjær, Applied Catalysis A: General, 495 (2015), 141-151.

Термины «риформинг» и «риформинг метана» предназначены для обозначения реакции риформинга в соответствии с одной или несколькими из следующих реакций:

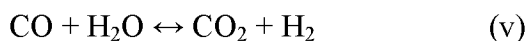


Реакции (i) и (ii) представляют собой реакции парового риформинга метана, в то время как реакция (iii) представляет собой реакцию сухого риформинга метана.

Для высших углеводородов, а именно  $C_nH_m$ , где  $n \geq 2$ ,  $m \geq 4$ , уравнение (i) в общем виде выражается как:



Как правило, риформинг сопровождается реакцией конверсии водяного газа (v):



Термин «паровой риформинг метана» предназначен для охвата реакций (i) и (ii), проходящих по стрелке слева направо, в то время как термин «метанирование» предназначен для охвата реакций (i) и/или (ii), проходящих по стрелке справа налево. Таким образом, термин «реакции парового риформинга метана/метанирования» предназначен для обозначения реакций (i) и (ii), протекающих в направлении равновесия. Термин «обратная конверсия водяного газа» предназначен для обозначения реакции (v), проходящей справа налево от стрелки. В большинстве случаев все эти реакции находятся в равновесии или близки к равновесию на выходе из слоя катализатора или зоны катализатора соответствующего реактора.

Процессы, основанные на автотермическом риформинге (ATR), являются альтернативным путем получения синтез-газа, особенно когда требуется низкое соотношение водорода и монооксида углерода. Основные элементы реактора ATR представляют собой горелку, камеру сгорания и слой катализатора, содержащиеся внутри корпуса с огнеупорной футеровкой, работающего под давлением. В реакторе ATR после частичного сжигания углеводородного исходного сырья с помощью субстехиометрических количеств кислорода следует паровой риформинг потока частично сгоревшего углеводородного исходного сырья в неподвижном слое катализатора парового риформинга. Паровой риформинг также в некоторой степени происходит в камере сгорания из-за высокой температуры.

Реакция парового риформинга сопровождается реакцией конверсии водяного газа. Как правило, этот газ на выходе из реактора в отношении реакций парового риформинга и конверсии водяного газа находится в равновесии или близко к нему. Температура выходящего газа обычно находится в диапазоне между 850 и 1100 °С. Больше подробностей об ATR и полное описание можно найти в данной области техники, как например, в «Studies in Surface Science and Catalysis», Vol. 152, «Synthesis gas production for FT synthesis»; Chapter 4, стр. 258 - 352, 2004.

Процесс ATR использует кислород и водяной пар, а также при желании диоксид углерода, в реакции с потоком углеводородного исходного сырья для образования синтез-газа. Соотношение водорода и монооксида углерода в выходящем газе зависит от выбранных условий работы, включая количество водяного пара и диоксида углерода, добавленных к потоку углеводородного исходного сырья и/или в реактор ATR. Увеличение количества диоксида углерода будет уменьшать соотношение водорода и монооксида углерода в газообразном продукте, но также будет увеличивать размер реактора из-за более высокого расхода.

Объектом изобретения является предоставить способ и систему для получения синтез-газа с заранее определенным соотношением  $H_2/CO$ . Объектом изобретения также является предоставить способ и систему для получения синтез-газа с низким соотношением  $H_2/CO$ , предпочтительно без образования избытка  $H_2$ . Кроме того, объектом настоящего изобретения является предоставить способ и систему для получения синтез-газа, где реактор для риформинга представляет собой реактор ATR и где эта система и способ имеют более низкое потребление кислорода и с уменьшенным размером реактора ATR. Объектом изобретения также является предоставить способ и систему, обеспечивающие высокое производство CO из установки риформинга. Другим объектом изобретения является предоставить способ и систему, которые могут быть полезны в качестве модернизации существующего способа и системы, в случае, когда требуется изменить состав потока газообразного продукта в направлении получения большего количества монооксида углерода из существующего процесса и системы или для увеличения мощности производства монооксида углерода.

## СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Один аспект изобретения относится к способу получения синтез-газа, причем этот способ включает стадии: а) взаимодействия потока углеводородного исходного сырья с потоком окислительного газа в реакторе риформинга с получением, таким образом, потока первого синтез-газа; б) подачи нагретого потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , в адиабатический реактор пост-конверсии, содержащий второй катализатор, активный для катализа реакций парового риформинга метана, метанирования и обратной конверсии водяного газа; и с) предоставления по меньшей мере части потока первого синтез-газа и нагретого потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , возможности подвергаться реакциям парового риформинга метана, метанирования и обратной конверсии водяного газа в адиабатическом реакторе пост-конверсии с получением, таким образом, потока газообразного продукта, причем этот поток газообразного продукта представляет собой поток синтез-газа. Соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  в потоке газообразного продукта будет ниже соотношения  $\text{H}_2/\text{CO}$  в потоке первого синтез-газа.

В результате проведения реакций парового риформинга метана, метанирования и обратной конверсии водяного газа в отдельном реакторе, а именно, в адиабатическом реакторе пост-конверсии, ниже по потоку относительно реактора риформинга, может быть увеличено производство  $\text{CO}$  в этом процессе и/или может быть индивидуально адаптировано соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$ .

Термин «реактор пост-конверсии» предназначен для обозначения реактора ниже по потоку относительно реактора риформинга, где реакции парового риформинга, метанирования и обратной конверсии водяного газа протекают в направлении равновесия в этом реакторе пост-конверсии. Синтез-газ из реактора риформинга превращается в конечный синтез-газ в реакторе пост-конверсии, причем этот конечный синтез-газ имеет более низкое соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$ , чем синтез-газ из реактора риформинга. Термин «реактор риформинга» предназначен для обозначения реактора для получения синтез-газа, такого как, например, реактор для парового риформинга метана или реактор для автотермического риформинга.

Применение адиабатического реактора пост-конверсии, содержащего второй катализатор, активный в катализе реакций парового риформинга метана, метанирования и обратной конверсии водяного газа, может показаться нелогичным, поскольку в результате реакций (i) и (iii), протекающих в направлении левой стороны, из водорода и монооксида углерода в потоке первого синтез-газа генерируется метан. Однако преимущество получения синтез-газа с высокой концентрацией монооксида углерода при одновременном уменьшении риска образования углеродистых отложений на катализаторе внутри адиабатического реактора пост-конверсии перевешивает потенциальный недостаток незначительного увеличения количества метана в потоке синтез-газа.

В этом контексте термин «S/C» или «соотношение S/C» является сокращением для соотношения водяного пара и углерода. Соотношение водяного пара и углерода представляет собой соотношение числа моль водяного пара и числа моль углерода в углеводородах газа, такого как поток углеводородного исходного сырья. Таким образом, S/C представляет собой общее число моль водяного пара, деленное на общее число моль углерода из углеводородов в газе. Кроме того, термин «O/C» или «соотношение O/C» является сокращением для атомного соотношения кислорода и углерода. Соотношение кислорода и углерода представляет собой соотношение числа моль кислорода и числа моль углерода в газе. Кроме того, термин «H/C» или «соотношение H/C» является сокращением для атомного соотношения водорода и углерода. Соотношение водорода и углерода представляет собой соотношение числа моль водорода и числа моль углерода в газе. Следует отметить, что термин «C» в соотношении S/C, таким образом, отличается от «C» в соотношениях H/C и O/C, поскольку в S/C «C» только из углеводородов, тогда как в O/C и H/C «C» обозначает весь углерод в газе.

Термин «синтез-газ» предназначен для обозначения газа, содержащего по меньшей мере водород и монооксид углерода, хотя он также может содержать диоксид углерода, метан и водяной пар и, возможно, небольшие количества других газов, таких как аргон, азот и т. д.

Следует отметить, что второй катализатор в адиабатическом реакторе пост-конверсии активен для катализа реакций парового риформинга метана, метанирования и обратной конверсии водяного газа. Эти три реакции тесно связаны, и эти реакции в адиабатическом реакторе пост-конверсии протекают в направлении равновесия.

В одном варианте осуществления реактор риформинга представляет собой реактор ATR. Реактор ATR включает горелку, камеру сгорания и слой первого катализатора, содержащиеся внутри корпуса с огнеупорной футеровкой, работающего под давлением. В другом варианте осуществления реактор риформинга представляет собой реактор парового риформинга метана. Реактор парового риформинга метана включает несколько трубок, вмещающих первый катализатор, внутри печи с горелками.

В одном варианте осуществления поток газообразного продукта представляет собой синтез-газ с соотношением  $H_2/CO$  ниже 1,8. Предпочтительно, соотношение  $H_2/CO$  в синтез-газе составляет, среди прочего, ниже 1,6, более предпочтительно, ниже 1,4, еще более предпочтительно, ниже 1,2, и наиболее предпочтительно, ниже 1,0.

В одном варианте осуществления по меньшей мере часть потока первого синтез-газа и нагретого потока газа, обогащенного  $CO_2$ , объединяют в объединенный поток газа выше по ходу потока относительно адиабатического реактора пост-конверсии. В качестве альтернативы, по меньшей мере часть потока первого синтез-газа и нагретого потока газа, обогащенного  $CO_2$ , подают в адиабатический реактор пост-конверсии по отдельности для смешивания в нем. Термин «газ, обогащенный  $CO_2$ » предназначен для обозначения потока газа с содержанием  $CO_2$ , составляющим по меньшей мере, 50 % мольн. сух., как например, по меньшей мере 70 % мольн. сух.  $CO_2$ , например, по меньшей мере, 90 % мольн. сух.  $CO_2$ .

В одном варианте осуществления нагретый поток газа, обогащенного  $CO_2$ , до объединения по меньшей мере с частью потока первого синтез-газа и/или до



введения в адиабатический реактор пост-конверсии имеет температуру между примерно 500 °C и 1100 °C. Предпочтительно, температура нагретого потока газа, обогащенного CO<sub>2</sub>, составляет более 600 °C, а более предпочтительно, температура нагретого потока газа, обогащенного CO<sub>2</sub>, составляет примерно 700 °C или выше, чтобы избежать слишком низких температур в адиабатическом реакторе пост-конверсии. Температура нагретого потока газа, обогащенного CO<sub>2</sub>, должна быть достаточно высокой, чтобы избежать образования углеродистых отложений. Кроме того, высокая температура нагретого потока газа, обогащенного CO<sub>2</sub>, обеспечивает лучшую селективность по отношению к CO и, следовательно, более высокий выход.

Температура газов, поступающих в адиабатический реактор пост-конверсии, должна быть отрегулирована, чтобы избежать образования углеродистых отложений на втором катализаторе. Минимальная температура зависит от рабочих условий, но обычно составляла бы 750 °C, или более предпочтительно, выше 800 °C. Температура второго катализатора в адиабатическом реакторе пост-конверсии будет ниже 1050 °C или даже ниже 1000 °C.

Один вариант осуществления изобретения дополнительно включает стадию нагревания потока газа, обогащенного CO<sub>2</sub>, для формирования нагретого потока газа, обогащенного CO<sub>2</sub>, в нагревателе с огненным обогревом. В случае, когда реактор риформинга представляет собой реактор ATR, этот нагреватель с огненным обогревом для нагревания потока газа, обогащенного CO<sub>2</sub>, может быть нагревателем с огненным обогревом, используемым для предварительного нагрева потока углеводородного исходного сырья выше по ходу потока относительно реактора ATR. В качестве альтернативы, нагреватель с огненным обогревом для нагревания потока газа, обогащенного CO<sub>2</sub>, может представлять собой дополнительный нагреватель с огненным обогревом.

Один вариант осуществления изобретения дополнительно включает стадию нагревания потока газа, обогащенного CO<sub>2</sub>, для формирования нагретого потока газа, обогащенного CO<sub>2</sub>, в нагревателе с электрическим обогревом.

Один вариант осуществления изобретения дополнительно включает стадию нагревания потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , для образования нагретого потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , путем теплообмена с перегретым паром.

Один вариант осуществления изобретения дополнительно включает стадию нагревания потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , для образования нагретого потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , путем теплообмена по меньшей мере с частью потока газообразного продукта, выходящего из адиабатического реактора пост-конверсии.

Нагревание потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , может быть скомбинировано таким образом, что используется более чем один из вариантов: нагреватель с огненным обогревом, нагреватель с электрическим обогревом, теплообмен с перегретым паром и теплообмен с потоком газообразного продукта. В случае комбинаций поток газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , сначала нагревается посредством перегретого пара (если используется нагревание с помощью теплообмена с перегретым паром), а затем внутри нагревателя с огненным обогревом или нагревателя с электрическим обогревом (если используется нагревание в нагревателе с огненным обогревом/ с электрическим обогревом) и, наконец, путем теплообмена по меньшей мере с частью газообразного продукта, выходящего из адиабатического реактора пост-конверсии (если такой теплообмен используется).

Термин «поток углеводородного исходного сырья» предназначен для обозначения потока исходного сырья, содержащего углеводородный газ с одним или несколькими углеводородами и, возможно, другими составляющими, такими как  $\text{CO}_2$  и/или водяной пар. Примерами «углеводородного газа» могут быть природный газ, газ бытового назначения или смесь метана и высших углеводородов. Как правило, поток углеводородного исходного сырья содержит поток углеводородного газа с незначительными количествами водорода, монооксида углерода, диоксида углерода, азота или аргона или их комбинаций, в дополнение к водяному пару и, возможно, диоксиду углерода, добавляемому к углеводородному газу выше по ходу потока относительно реактора риформинга.

Обычно углеводородный газ будет подвергаться десульфуризации, чтобы удалить из него серу и, таким образом, избежать дезактивации катализаторов, используемых в процессе.

При желании, углеводородный газ вместе с водяным паром также будут подвергаться адиабатическому предварительному риформингу в соответствии с реакцией (iv) в температурном интервале примерно 350 – 550 °С для превращения высших углеводородов в качестве начальной стадии в процессе, обычно имеющем место после стадии десульфуризации. Это устраняет риск образования углеродистых отложений из высших углеводородов на катализаторе в последующих стадиях процесса.

В одном варианте осуществления молярное соотношение между диоксидом углерода в нагретом потоке газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , и углеводородами в потоке углеводородного исходного сырья составляет более 0,1. Верхний предел для этого молярного соотношения между диоксидом углерода в нагретом потоке газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , и углеводородами в потоке углеводородного исходного сырья составляет 4. Обычно молярное соотношение между диоксидом углерода в нагретом потоке газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , и углеводородами в потоке углеводородного исходного сырья составляет более 0,5.

В одном варианте осуществления поток углеводородного исходного сырья содержит водяной пар, и соотношение S/C в этом потоке углеводородного исходного сырья составляет от 0,2 до 2. Предпочтительно, соотношение S/C находится между 0,4 и 0,6.

В одном варианте осуществления количество водяного пара, кислорода и диоксида углерода, поступающее в реактор риформинга, и количество водяного пара и диоксида углерода, добавляемых по меньшей мере к части потока первого синтез-газа выше по ходу потока или в адиабатическом реакторе пост-конверсии, регулируется для обеспечения предварительно определенного соотношения  $\text{H}_2/\text{CO}$  в потоке газообразного продукта.

В одном варианте осуществления количество и температуру нагретого потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , регулируют, чтобы гарантировать, что температура указанного потока газообразного продукта составляет по меньшей мере  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Температура указанного потока газообразного продукта обычно находится между  $800\text{ }^\circ\text{C}$  и  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , как например, при  $850\text{ }^\circ\text{C}$ .

В одном варианте осуществления второй активный катализатор представляет собой катализатор парового риформинга и/или катализатор метанирования. Примерами таких катализаторов являются  $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni/CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ru/MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Rh/MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ir/MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{CeO}_2$ , благородный металл на носителе из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , но другие катализаторы, подходящие для риформинга, также являются возможными. Второй катализатор, таким образом, устанавливается для катализа реакции парового риформинга метана. Однако, поскольку подача газа в адиабатический реактор пост-конверсии представляет собой поток синтез-газа, содержащий водород и монооксид углерода, то в адиабатическом реакторе пост-конверсии происходят все реакции, как парового риформинга метана, так и метанирования и обратной конверсии водяного газа, и общее содержание метана, монооксида углерода и водяного пара, выходящее из адиабатического реактора пост-конверсии увеличивается.

Первый катализатор предпочтительно также является катализатором парового риформинга метана.

Другой аспект изобретения относится к системе для получения синтез-газа. Эта система включает в себя:

- реактор риформинга, установленный для взаимодействия углеводородного исходного сырья с потоком окислительного газа с получением, таким образом, потока первого синтез-газа,
- адиабатический реактор пост-конверсии, содержащий второй катализатор, активный для катализа реакций парового риформинга метана, метанирования и обратной конверсии водяного газа,

- трубопровод для введения по меньшей мере части потока первого синтез-газа в адиабатический реактор пост-конверсии, и где адиабатический реактор пост-конверсии включает выпускное отверстие для выведения потока газообразного продукта, причем поток газообразного продукта представляет собой поток синтез-газа, и

- устройство для добавления нагретого потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , по меньшей мере к части потока первого синтез-газа выше по ходу потока или в адиабатический реактор пост-конверсии.

Следует отметить, что второй катализатор в адиабатическом реакторе пост-конверсии является активным для катализа реакции парового риформинга метана/реакции метанирования и реакции обратной конверсии водяного газа. Эти три реакции тесно связаны между собой и протекают в направлении равновесия внутри реактора пост-конверсии.

Преимущества системы и ее варианты осуществления соответствуют тем, которые описаны в отношении способа согласно изобретению. Поэтому здесь они не будут описаны более подробно.

## КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Варианты осуществления настоящего изобретения поясняются с помощью примера и со ссылкой на прилагаемые чертежи. Следует отметить, что прилагаемые чертежи иллюстрируют только примеры вариантов осуществления этого изобретения и, следовательно, не должны рассматриваться как ограничивающие его объем, поскольку изобретение может допускать другие такие же эффективные варианты осуществления.

Фиг. 1 - 3 представляют собой схематические чертежи систем для получения синтез-газа согласно изобретению.

## ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Далее приведено подробное описание вариантов осуществления изобретения, проиллюстрированных на прилагаемых чертежах. Варианты осуществления являются примерами и представлены настолько подробно, чтобы четко донести изобретение. Тем не менее, количество предлагаемых подробностей не предназначено для ограничения ожидаемых вариаций вариантов осуществления, но, напротив, цель состоит в том, чтобы охватить все модификации, эквиваленты и альтернативы, подпадающие под сущность и объем настоящего изобретения, как определено с помощью прилагаемой формулы изобретения.

Фиг. 1 представляет собой схематический чертеж системы 100 для получения синтез-газа согласно изобретению. Система 100 включает в себя реактор ATR 10 и адиабатический реактор пост-конверсии 20.

Поток углеводородного исходного сырья 4 в реактор ATR 10 системы 100 состоит из потока углеводородного газа 1, потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , 2, например, по существу чистого  $\text{CO}_2$ , и водяного пара 3. Поток газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , 2 и водяной пар 3 добавляют к потоку углеводородного газа 1, тем самым формируя объединенный поток углеводородного исходного сырья 4, перед введением этого объединенного потока углеводородного исходного сырья 4 в реактор ATR 10. Реактор ATR 10 вмещает первый катализатор 11 в форме катализатора парового риформинга метана. Кислородсодержащий поток 5, такой как воздух, обогащенный кислородом поток или по существу чистый кислород, вводится в зону сгорания реактора ATR 10 через впускное отверстие. Реактор ATR 10 производит поток первого синтез-газа 6, содержащий водород, монооксид углерода и диоксид углерода, из объединенного потока углеводородного исходного сырья 4 и потока 5, содержащего кислород. Поток первого синтез-газа 6, выходящий из реактора ATR 10, обычно имеет температуру между примерно  $900\text{ }^\circ\text{C}$  и примерно  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , например, около  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

Адиабатический реактор пост-конверсии 20 вмещает второй катализатор 25, активный для катализа реакций парового риформинга метана, метанирования и обратной конверсии водяного газа. Например, второй катализатор 25 представляет собой слой второго катализатора. Таким образом, в адиабатическом реакторе пост-конверсии 20 происходит чистая выработка монооксида углерода, пара и метана. Таким образом, реакция парового риформинга метана и обратная реакция конверсии водяного газа происходят в адиабатическом реакторе пост-конверсии 20 вместе с реакцией метанирования.

Кроме того, система включает в себя нагреватель (не показан на Фиг. 1) для нагревания потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , для формирования нагретого потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , 7. Трубопровод соединяет выпускное отверстие из реактора ATR 10 с впускным отверстием адиабатического реактора пост-конверсии 20. Нагретый поток газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , 7 добавляют к потоку первого синтез-газа 6 выше по ходу потока относительно адиабатического реактора пост-конверсии 20, в результате чего образуется поток смешанного газа 8. Этот поток смешанного газа 8 поступает в адиабатический реактор пост-конверсии 20, а поток газообразного продукта 15 выходит из адиабатического реактора пост-конверсии 20 в качестве конечного синтез-газа. Поток газообразного продукта 15 может подвергаться дальнейшей обработке ниже по потоку относительно адиабатического реактора пост-конверсии 20. Поток газообразного продукта 15 представляет собой синтез-газ.

Адиабатический реактор пост-конверсии 20 служит для приведения смешанного газа к равновесию и, таким образом, для уменьшения соотношения  $\text{H}_2/\text{CO}$  в потоке газообразного продукта 15 по сравнению с соотношением  $\text{H}_2/\text{CO}$  в потоке первого синтез-газа 6.

В варианте осуществления, показанном на Фиг. 1, нагретый поток газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , 7 добавляют в поток первого синтез-газа 6 с получением потока смешанного газа 8 перед введением в адиабатический реактор пост-конверсии 20. Тем не менее, в качестве альтернативы, нагретый поток газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , 7, и поток первого синтез-газа 6 можно подавать в

адиабатический реактор пост-конверсии 20 по отдельности, для смешивания в нем, выше по ходу потока относительно слоя второго катализатора 25.

Фиг. 2 представляет собой схематический чертеж системы 101 для получения синтез-газа согласно изобретению. Система 101 включает в себя устройства/компоненты системы 100, показанные на Фиг. 1. Одинаковые устройства обозначены одинаковыми ссылочными номерами и не будут подробно описаны здесь. Система 101 включает нагреватель 30. Нагреватель 30 может представлять собой нагреватель с огненным обогревом или нагреватель с электрическим обогревом. Нагреватель 30 может быть нагревателем, используемым для предварительного нагревания потока углеводородного исходного сырья перед реактором ATR 10, или он может представлять собой отдельный нагреватель. Поток газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , 7' нагревается посредством теплообмена внутри нагревателя 30, тем самым превращая его в нагретый поток газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , 7.

Фиг. 3 представляет собой схематический чертеж системы 102 для получения синтез-газа согласно изобретению. Система 102 включает в себя устройства/компоненты системы 100, показанные на Фиг. 1. Одинаковые устройства обозначены одинаковыми ссылочными номерами и не будут подробно описаны здесь. Система 102 включает теплообменник 40 ниже по потоку относительно адиабатического реактора пост-конверсии 20. Поток газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , 7' нагревается путем теплообмена с горячим потоком газообразного продукта 15, выходящим из адиабатического реактора пост-конверсии 20, тем самым превращая его в нагретый поток газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , 7. Варианты осуществления, показанные на Фиг. 2 и 3, могут быть объединены, так что поток газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , первоначально нагревается с помощью нагревателя 30, а затем нагревается путем теплообмена с горячим потоком газообразного продукта 15. Кроме того, поток газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , можно нагревать путем теплообмена с перегретым паром (на чертежах не показано); в этом случае теплообмен с перегретым паром обычно происходил бы перед нагреванием внутри нагревателя с огненным обогревом или с электрическим обогревом. Также возможна комбинация, в которой поток газа,



обогащенного  $\text{CO}_2$ , сначала нагревают с помощью перегретого пара, а затем путем теплообмена с горячим потоком газообразного продукта 15 из адиабатического реактора пост-конверсии 20.

#### ПРИМЕР:

Пример расчета процесса приведен в Таблице 1 ниже. Поток углеводородного исходного сырья 4, содержащий углеводородный газ 1, поток газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , и водяной пар 3, и имеющий соотношение S/C, составляющее 0,6, подают в реактор ATR 10 согласно изобретению, как показано на фиг. 1. Поток углеводородного исходного сырья 4 перед впуском в реактор ATR 10 нагревают до  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . Реактор ATR 10 вырабатывает поток первого синтез-газа 6. Поток 5, содержащий кислород, добавляют в реактор ATR 10, и его количество регулируют так, чтобы температура потока первого синтез-газа 6 составляла  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ .

Общий поток всех компонентов во всех входных потоках в реактор ATR и поток всех компонентов в потоке первого синтез-газа 6 приведены в колонке, озаглавленной «ATR 10», в Таблице 1.

Поток газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , нагревают с получением нагретого потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , имеющего температуру  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , и объединенный газ (поток первого синтез-газа и нагретый поток газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ ) поступает в адиабатический реактор пост-конверсии 20 при температуре  $969\text{ }^\circ\text{C}$ .

Внутри адиабатического реактора пост-конверсии 20 этот объединенный поток приводится к равновесию, а именно, подвергается реакциям обратной конверсии водяного газа, метанирования и риформинга. Общее количество монооксида углерода, пара и метана, выводимое из адиабатического реактора пост-конверсии 20, увеличивается по сравнению с подачей газа в него. Температура на выходе потока газообразного продукта, выходящего из адиабатического реактора пост-конверсии 20, составляет  $951\text{ }^\circ\text{C}$ , что значительно ниже равновесной температуры разложения метана для газа, составляющей  $1195\text{ }^\circ\text{C}$ , и выше температуры

равновесия в реакции Будуара для газа, составляющей 850 °С. Следовательно, поток газообразного продукта не обладает потенциалом для образования углеродистых отложений.

В этом контексте температура разложения метана (Т(МДС)) рассчитывается как температура, при которой константа равновесия разложения метана в графит ( $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ ) равна реакционному коэффициенту газа. Образование графитового углерода может происходить, когда температура выше этой температуры. Реакционный коэффициент  $Q_C$  определяется как отношение квадрата парциального давления водорода к парциальному давлению метана, т.е.  $Q_C = P_{\text{H}_2}^2/P_{\text{CH}_4}$ .

Температура равновесия в реакции Будуара (Т(ВОН)) рассчитывается аналогичным образом, но из реакции Будуара ( $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ ), и в этом случае образование графитового углерода может иметь место, когда температура ниже этой температуры равновесия в реакции Будуара.

**Таблица 1**

	ATR 10	Адиабатический реактор пост-конверсии 20
Подача Т [°С]	650	969
Выпуск Т [°С]	1050	951
Подача Р [кг/см <sup>2</sup> Г]	35,5	34,5
Выпуск Р [кг/см <sup>2</sup> Г]	34,5	34
Выпуск Т(МДС) [°С]	-	1195
Выпуск Т(ВОН) [°С]	892	850
<b>Подача:</b>		
N <sub>2</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	27	251
CO <sub>2</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	8515	19356
CH <sub>4</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	19222	391
H <sub>2</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	405	32380
H <sub>2</sub> O [Нм <sup>3</sup> /ч]	11639	17327
CO [Нм <sup>3</sup> /ч]	0	21315
<b>Кислородное сырье:</b>		
O <sub>2</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	11018	

N <sub>2</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	224	
T кислородного сырья [°C]	371	
<b>Выпуск:</b>		
N <sub>2</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	251	251
CO <sub>2</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	6032	14597
CH <sub>4</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	391	779
H <sub>2</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	32380	26455
H <sub>2</sub> O [Нм <sup>3</sup> /ч]	17327	22475
CO [Нм <sup>3</sup> /ч]	21315	25685
Общий расход на выходе [Нм <sup>3</sup> /ч]	77696	90242

Таким образом, когда используются система и способ согласно изобретению, возможно обеспечить поток газообразного продукта в форме синтез-газа, имеющего относительно высокое количество CO.

Сравнительный пример для соответствующих объемов для получения аналогичного синтез-газа в системе с реактором ATR, но без адиабатического реактора пост-конверсии, который здесь обозначается как «исключительно реактор ATR», показан в Таблице 2. В этом случае весь CO<sub>2</sub> добавляется до реактора ATR, который работает при S/C, равном 0,6. Сравнение примеров из Таблицы 1 и 2 показывает, что при исключительно реакторе ATR требуется больше кислорода для производства заданного количества монооксида углерода.

Из Таблицы 1 и Таблицы 2 также видно, что выходящий поток из реактора ATR в случае настоящего изобретения меньше, чем в случае исключительно реактора ATR. Это означает, что в случае изобретения может быть разработан реактор ATR меньшего размера. Это также означает, что в случае модернизации производство монооксида углерода может быть увеличено без необходимости увеличения имеющегося реактора ATR. Это делается путем добавления адиабатического реактора пост-конверсии согласно с изобретению.

Таблица 2

	Исключительно реактор ATR
Подача T [°C]	650
Выпуск T [°C]	1050
Подача P [кг/см <sup>2</sup> г]	35,5
Выпуск P [кг/см <sup>2</sup> г]	34,5
Выпуск T (MDC) [°C]	-
<b>Подача:</b>	
N <sub>2</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	26
CO <sub>2</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	18678
CH <sub>4</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	18967
H <sub>2</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	400
H <sub>2</sub> O [Нм <sup>3</sup> /ч]	11494
CO [Нм <sup>3</sup> /ч]	0
<b>Кислородное сырье:</b>	
O <sub>2</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	11739
N <sub>2</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	240
T кислородного сырья [°C]	371
<b>Выпуск:</b>	
N <sub>2</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	266
CO <sub>2</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	11807
CH <sub>4</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	153
H <sub>2</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	26493
H <sub>2</sub> O [Нм <sup>3</sup> /ч]	23029
CO [Нм <sup>3</sup> /ч]	25685
Общий расход на выходе [Нм <sup>3</sup> /ч]	87433

Количества для другого примера согласно изобретению приведены в Таблице 3. Поток углеводородного исходного сырья, содержащий углеводородный газ, CO<sub>2</sub> и водяной пар, и имеющий соотношение S/C, составляющее 0,6, подается в реактор ATR 10 в системе согласно изобретению, как показано на фиг. 1. Этот поток углеводородного исходного сырья нагревают до 650 °C перед впуском в реактор ATR 10. Внутри реактора ATR 10 после частичного сгорания потока углеводородного исходного сырья под действием субстехиометрических

количеств кислорода, добавляемого в реактор ATR 10, следует паровой риформинг потока частично сгоревшего углеводородного исходного сырья в неподвижном слое первого катализатора в форме катализатора парового риформинга, в результате чего получается поток первого синтез-газа, имеющий температуру 1050 °С. Из-за низкого содержания  $\text{CH}_4$  в синтез-газе из реактора ATR равновесная температура реакции разложения метана до графитового углерода для данного состава газа очень высока. В то же самое время, эта температура выше равновесной температуры для реакции Будуара с образованием графитового углерода, равной 884 °С, и, следовательно, этот газ не обладает склонностью к образованию углеродистых отложений.

Поток газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , нагревают с получением нагретого потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , имеющего температуру 650 °С, и объединенный газ (поток первого синтез-газа и нагретый поток газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ ) поступает в адиабатический реактор пост-конверсии 20 при температуре 879 °С.

Внутри адиабатического реактора пост-конверсии 20 этот объединенный поток приводится к равновесию, а именно, подвергается реакциям обратной конверсии водяного газа, метанирования и риформинга, в результате чего образуется чистый метан, пар и монооксид углерода. Температура на выходе потока газообразного продукта, выходящего из адиабатического реактора пост-конверсии 20, составляет 856 °С, что значительно ниже равновесной температуры разложения метана для газа, составляющей 991 °С, и выше температуры равновесия в реакции Будуара для газа, составляющей 795 °С. Следовательно, поток газообразного продукта не обладает потенциалом для образования углеродистых отложений. Газообразный продукт из адиабатического реактора пост-конверсии 20 имеет соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$ , равное 0,63.

**Таблица 3**

	ATR 10	Адиабатический реактор пост-конверсии 20
Подача T [°C]	650	879
Выпуск T [°C]	1050	856



Подача Р [кг/см <sup>2</sup> г]	35,5	34,5
Выпуск Р [кг/см <sup>2</sup> г]	34,5	34
Выпуск Т(MDC) [°C]	-	991
Выпуск Т(BOU) [°C]	884	795
<b>Подача:</b>		
N <sub>2</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	19	186
CO <sub>2</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	8237	35439
CH <sub>4</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	13950	218
H <sub>2</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	294	22321
H <sub>2</sub> O [Нм <sup>3</sup> /ч]	8449	13886
CO [Нм <sup>3</sup> /ч]	0	16530
<b>Кислородное сырье:</b>		
O <sub>2</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	8186	
N <sub>2</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	167	
Т кислородного сырья [°C]	371	
<b>Выпуск:</b>		
N <sub>2</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	186	186
CO <sub>2</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	5439	28985
CH <sub>4</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	218	779
H <sub>2</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	22321	14186
H <sub>2</sub> O [Нм <sup>3</sup> /ч]	13886	20900
CO [Нм <sup>3</sup> /ч]	16530	22423
O <sub>2</sub> [Нм <sup>3</sup> /ч]	0	0

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Способ получения синтез-газа, причем указанный способ включает стадии:
  - a) взаимодействия потока углеводородного исходного сырья вместе с потоком окислительного газа в реакторе риформинга, содержащем первый катализатор, с получением, таким образом, потока первого синтез-газа;
  - b) подачи нагретого потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , в адиабатический реактор пост-конверсии, содержащий второй катализатор, активный для катализа реакций парового риформинга метана, метанирования и обратной конверсии водяного газа; и
  - c) предоставления по меньшей мере части потока первого синтез-газа и указанного нагретого потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , возможности подвергаться реакциям парового риформинга метана, метанирования и обратной конверсии водяного газа в указанном адиабатическом реакторе пост-конверсии с получением, таким образом, потока газообразного продукта, причем указанный поток газообразного продукта представляет собой поток синтез-газа.
2. Способ по п. 1, где реактор риформинга представляет собой реактор автотермического риформинга.
3. Способ по п. 1, где реактор риформинга представляет собой реактор парового риформинга метана.
4. Способ по любому из п. п. 1 - 3, где поток газообразного продукта представляет собой поток синтез-газа с соотношением  $\text{H}_2/\text{CO}$  ниже 1,8.
5. Способ по любому из п. п. 1 - 4, где указанная по меньшей мере часть потока первого синтез-газа и указанного нагретого потока газа,

обогащенного  $\text{CO}_2$ , объединяют в объединенный поток газа выше по ходу потока относительно адиабатического реактора пост-конверсии.

6. Способ по любому из п. п. 1 - 5, где нагретый поток газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , имеет температуру между примерно  $500\text{ }^\circ\text{C}$  и  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  до объединения с указанной по меньшей мере частью потока первого синтез-газа и/или до подачи в указанный адиабатический реактор пост-конверсии.
7. Способ по любому из п. п. 1 - 6, дополнительно включающий стадию нагревания потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , с образованием указанного нагретого потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , в нагревателе с огненным обогревом.
8. Способ по любому из п. п. 1 - 7, дополнительно включающий стадию нагревания потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , с образованием указанного нагретого потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , в нагревателе с электрическим обогревом.
9. Способ по любому из п. п. 1 - 8, дополнительно включающий стадию нагревания потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , с образованием указанного нагретого потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , путем теплообмена с перегретым паром.
10. Способ по любому из п. п. 1 - 9, дополнительно включающий стадию нагревания потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , с получением указанного нагретого потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , путем теплообмена по меньшей мере с частью потока газообразного продукта, выходящего из адиабатического реактора пост-конверсии.
11. Способ по любому из п. п. 1 - 10, где молярное соотношение между диоксидом углерода в указанном нагретом потоке газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , и углеводородами в потоке углеводородного исходного сырья составляет более 0,1.



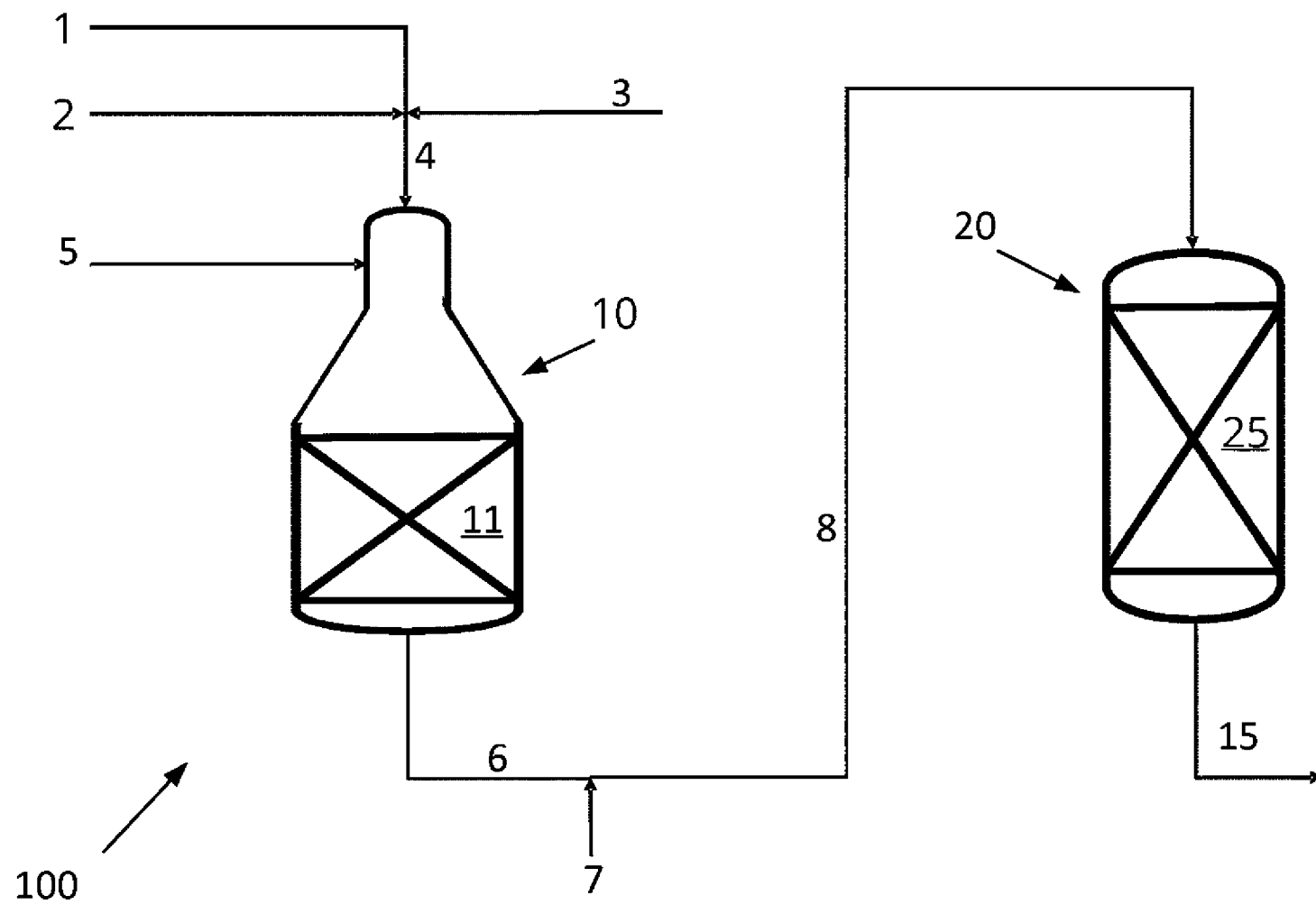
12. Способ по любому из п. п. 1 - 11, где указанный поток углеводородного исходного сырья содержит водяной пар, а соотношение S/C в указанном потоке углеводородного исходного сырья находится между 0,2 и 2.
13. Способ по любому из п. п. 2 - 12, где количество пара, кислорода и диоксида углерода, введенное в реактор риформинга и/или добавленное к указанной по меньшей мере части потока первого синтез-газа выше по ходу потока или в указанном адиабатическом реакторе пост-конверсии, подбирают так, чтобы обеспечить предварительно определенное соотношение  $H_2/CO$  в указанном потоке газообразного продукта.
14. Способ по любому из п. п. 1 - 10, где количество и температуру нагретого потока газа, обогащенного  $CO_2$ , подбирают так, чтобы обеспечить, что температура указанного потока газообразного продукта составляет по меньшей мере 800 °C.
15. Способ по любому из п. п. 1 - 11, где второй катализатор представляет собой катализатор парового риформинга.
16. Система для получения синтез-газа, причем указанная система включает в себя:
  - реактор риформинга, содержащий первый катализатор и установленный по меньшей мере для частичного взаимодействия углеводородного исходного сырья с потоком окислительного газа с получением, таким образом, потока первого синтез-газа,
  - адиабатический реактор пост-конверсии, содержащий второй катализатор, активный для катализа реакций парового риформинга метана, метанирования и обратной конверсии водяного газа,
  - трубопровод для введения по меньшей мере части потока первого синтез-газа в указанный адиабатический реактор пост-конверсии,

- устройство для добавления нагретого потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , к указанной по меньшей мере части потока первого синтез-газа выше по ходу потока или в адиабатический реактор пост-конверсии; и

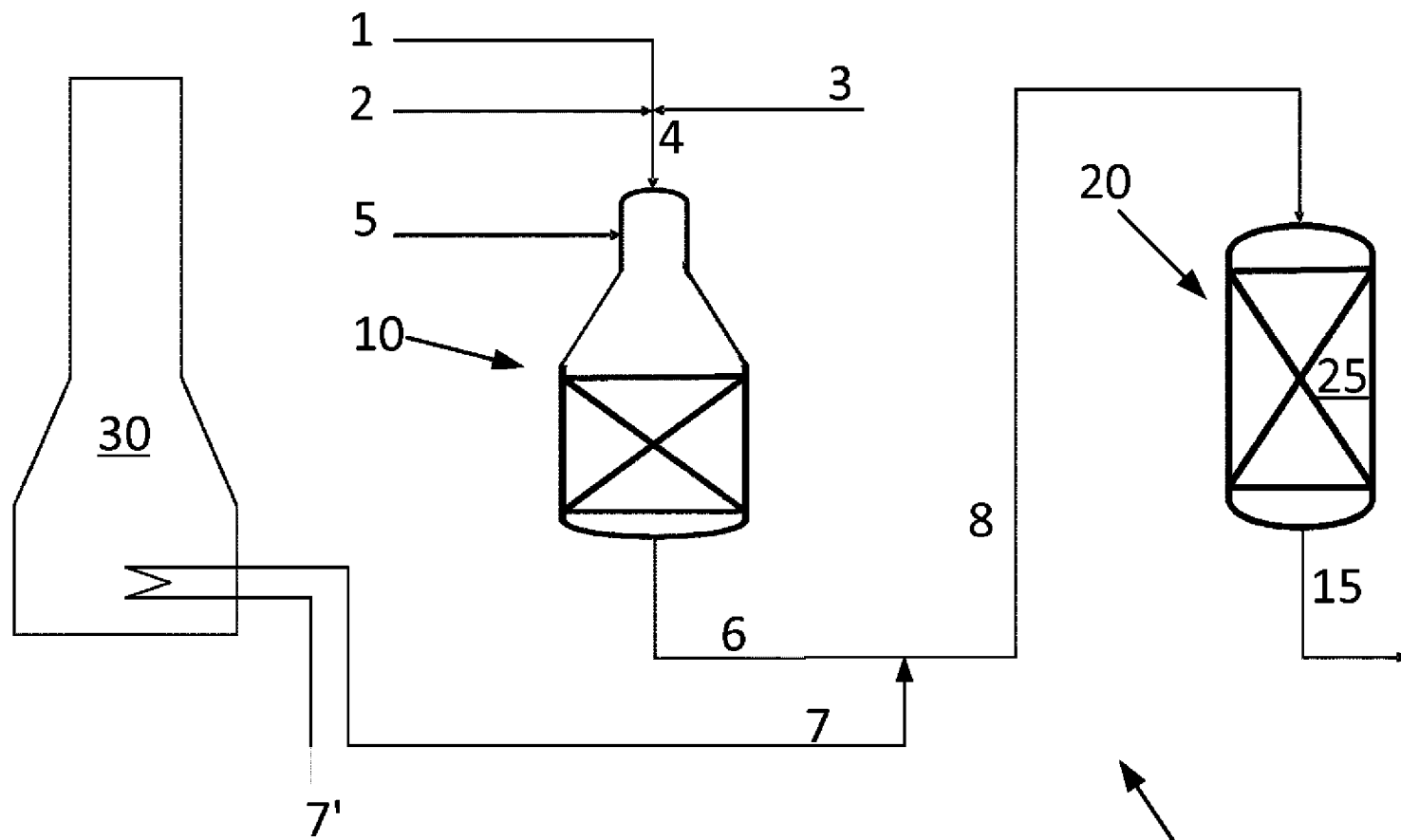
выпускное отверстие из указанного адиабатического реактора пост-конверсии для выведения потока газообразного продукта, причем указанный поток газообразного продукта представляет собой поток синтез-газа.

17. Система по п. 16, где реактор риформинга представляет собой реактор автотермического риформинга.
18. Система по п. 16, где реактор риформинга представляет собой реактор парового риформинга метана.
19. Система по любому из п. п. 16 - 18, где поток газообразного продукта представляет собой поток синтез-газа с соотношением  $\text{H}_2/\text{CO}$  ниже 1,8.
20. Система по п. 16, дополнительно содержащая нагреватель с огненным обогревом, причем указанное устройство для добавления нагретого потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , содержит устройство для нагревания потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , путем теплообмена внутри нагревателя с огненным обогревом.
21. Система по п. 16, дополнительно содержащая нагреватель с электрическим обогревом, причем указанное устройство для добавления нагретого потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , содержит устройство для нагревания потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , путем теплообмена внутри нагревателя с электрическим обогревом.
22. Система по любому из п. п. 16 - 21, дополнительно содержащая второе теплообменное устройство, позволяющее нагревать поток газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , путем теплообмена с перегретым паром.

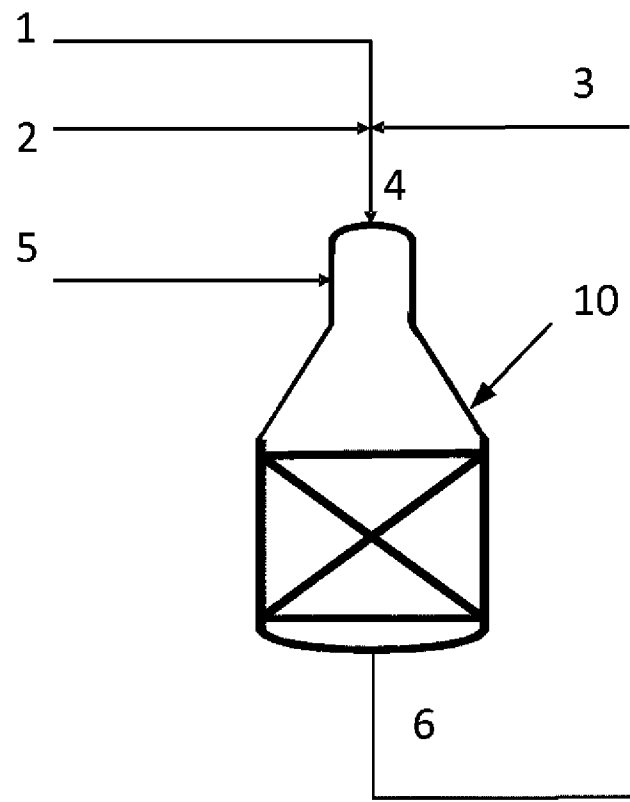
23. Система по любому из п. п. 16 - 22, дополнительно содержащая третье теплообменное устройство, позволяющее нагревать поток газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , с получением указанного нагретого потока газа, обогащенного  $\text{CO}_2$ , путем теплообмена по меньшей мере с частью потока газообразного продукта, выходящего из указанного адиабатического реактора пост-конверсии.
  
24. Система по любому из п. п. 16 - 23, где второй катализатор представляет собой катализатор парового риформинга.



ФИГ. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

