

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202392871** (13) **A1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**(43) Дата публикации заявки
2023.11.21(51) Int. Cl. *C01B 3/38* (2006.01)
C01B 3/48 (2006.01)
C01B 3/50 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2022.04.08(54) **СНИЖЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЗАПЫЛИВАНИЯ В БАЙОНЕТНОМ УСТРОЙСТВЕ РИФОРМИНГА**

(31) 202111017222; 21181660.8

(72) Изобретатель:

(32) 2021.04.13; 2021.06.25

Сингх Джасвант (IN), Осберг-

(33) IN; EP

Петерсен Ким, Кристенсен Стеффен

(86) PCT/EP2022/059431

Спангсберг (DK)

(87) WO 2022/218854 2022.10.20

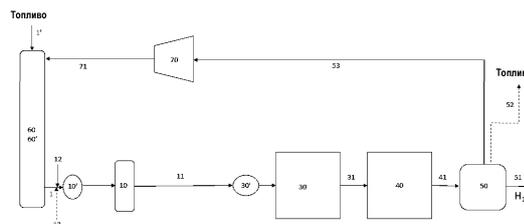
(74) Представитель:

(71) Заявитель:

Квашнин В.П. (RU)

ТОПСЕЭ А/С (DK)

(57) Предоставляется система для риформинга углеводородного исходного сырья. Система включает: первый блок предварительного риформинга и первый блок предварительного нагрева, расположенный выше по потоку от байонетного трубчатого устройства парового риформинга метана. Система выполнена с возможностью обеспечения температуры нагретого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, на входе в байонетную трубчатую установку парового риформинга метана, составляющей по меньшей мере 600°C и температуры газа в нижней части трубы байонетной установки парового риформинга метана, составляющей по меньшей мере 800°C. Данная компоновка позволяет достигать более высоких температур на входе в байонетную трубу с уменьшением риска повышенного металлического запыливания. Также предоставляется способ для риформинга углеводородного исходного сырья в системе согласно изобретению.



A1

202392871

202392871

A1

СНИЖЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЗАПЫЛИВАНИЯ В БАЙОНЕТНОМ УСТРОЙСТВЕ РИФОРМИНГА

Описание

Предоставляется система для риформинга углеводородного исходного сырья. Система включает по меньшей мере первый блок предварительного риформинга и первый блок предварительного нагрева, расположенный выше по потоку от байонетного трубчатого устройства парового риформинга метана. Более высокие температуры на входе в байонетную трубу приводят к снижению риска повышенного металлического запыливания. Также предоставляется способ для риформинга углеводородного исходного сырья в системе согласно изобретению.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ НАСТОЯЩЕГО ИЗОБРЕТЕНИЯ

Одним из типов теплообменных реакторов, используемых в настоящее время в промышленности, является байонетный трубчатый реактор. Обычные байонетные трубчатые реакторы состоят из внутренней трубы, коаксиально расположенной во внешней трубе, выступающей в качестве оболочки. Частицы катализатора загружаются в кольцевое пространство, образованное между стенками внутренней и внешней трубы. Технологический поток реагентов подвергают взаимодействию

посредством пропускания потока через катализатор, находящегося в теплообменной взаимосвязи с теплопроводной средой, текущей снаружи вдоль стенки трубы-оболочки. Тепло для эндотермических реакций частично подается с помощью горелок, например, расположенных на боковых стенках топочной камеры устройства риформинга. При использовании эндотермических реакций, требующих подведения тепла, часть тепла для реакций в технологическом потоке подается за счет косвенного теплообмена с технологическим потоком в трубе. Пройдя через катализатор, прореагировавший технологический поток сталкивается с закрытым концом внешней трубы, где поток меняет свое направление во внутреннюю трубу реактора, а затем выводится из реактора в виде потока продукта.

Использование байонетных трубчатых реакторов в паровом риформинге технологического потока углеводородов раскрыто в европейской заявке на патент № 334540, заявке на патент Великобритании № 2213496 и в европейской заявке на патент № 194067.

Более высокая температура на входе в устройство риформинга увеличивает риск металлического запыливания в нагревательных змеевиках. Металлическое запыливание представляет собой процесс, который может разрушить металл в результате науглероживания. Обязательным условием возникновения металлического запыливания является склонность газа, находящегося в контакте с металлом, к образованию углерода. Это явление имеет особое значение при работе с синтез-газом (сингазом), поскольку было обнаружено, что СО является

наиболее сильнодействующей молекулой в металлическом запыливании. Кроме того, было обнаружено, что присутствие водорода способствует ускорению данного процесса.

Настоящая технология направлена на решение проблем, связанных с металлическим запыливанием в байонетных трубчатых реакторах парового риформинга метана при повышенных температурах.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Таким образом, предоставляется система для риформинга углеводородного сырья, причем указанная система включает:

- первый блок предварительного риформинга, выполненный с возможностью приема углеводородного исходного сырья и первого питающего потока пара и преобразования их в первый технологический поток, подвергнутый частичному риформингу,
- первый блок предварительного нагрева, выполненный с возможностью нагрева, по меньшей мере, части первого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу,
- байонетную трубчатую установку парового риформинга метана, выполненную с возможностью приема нагретого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, из блока

предварительного нагрева и преобразования его в поток синтез-газа.

- указанная система выполнена с возможностью обеспечения температуры нагретого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, на входе в байонетную трубчатую установку парового риформинга метана, составляющей по меньшей мере 600°C;
- указанная система выполнена с возможностью обеспечения температуры газа, в нижней части трубы байонетной установки парового риформинга метана, составляющей по меньшей мере 800°C.

Предоставляется дополнительная система для риформинга углеводородного сырья, причем указанная система включает:

- первый блок предварительного риформинга, выполненный с возможностью приема углеводородного исходного сырья и первого питающего потока пара и преобразования их в первый технологический поток, подвергнутый частичному риформингу,
- первый блок предварительного нагрева, выполненный с возможностью нагрева по меньшей мере части первого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу,

- второй блок предварительного риформинга, выполненный с возможностью приема нагретого первого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, и преобразования его во второй технологический поток, подвергнутый частичному риформингу,
- второй блок предварительного нагрева, выполненный с возможностью нагрева по меньшей мере части второго технологического потока, подвергнутого частичному риформингу,
- байонетную трубчатую установку парового риформинга метана, выполненную с возможностью приема нагретого второго технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, из второго блока предварительного нагрева и преобразования его в поток синтез-газа.

Также предоставляется способ для риформинга углеводородного исходного сырья в системах, описанных в настоящем документе.

Было обнаружено, что использование данных систем и способов может повысить температуру верхней части байонетной трубы, одновременно снижая или устраняя риск повышенного металлического запыливания в змеевике предварительного нагрева сырья и байонетной трубчатой установке парового риформинга метана (также называемой «SMR-b»).

Дополнительные аспекты изложены в зависимых пунктах формулы изобретения, на фигурах и в последующем тексте описания.

СОПРОВОДИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ К ЧЕРТЕЖАМ

Технология описана со ссылкой на прилагаемые схематические фигуры, на которых:

На фиг. 1 показана система согласно изобретению, включающая первый блок предварительного риформинга, а также байонетную трубчатую установку парового риформинга метана.

На фиг. 2 показана система согласно изобретению, включающая первый и второй блок предварительного риформинга, а также байонетную трубчатую установку парового риформинга метана.

ПОДРОБНОЕ РАСКРЫТИЕ НАСТОЯЩЕГО ИЗОБРЕТЕНИЯ

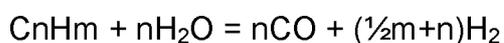
Если не указано иное, любые приведенные проценты для содержания газа представляют собой % по объему.

Термин «синтез-газ» используется взаимозаменяемо с термином «сингаз» и предназначен для обозначения газа, содержащего водород, монооксид углерода, а также диоксид углерода и небольшие количества других газов, таких как аргон, азот, метан и т. д.

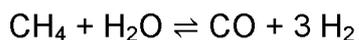
Температура на входе в байонетную трубу определяется как температура на входе сырья в байонетную установку риформинга.

Конкретные варианты осуществления

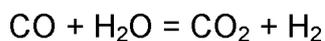
Как отмечалось ранее и проиллюстрировано на фигурах, предоставляется система для риформинга углеводородного исходного сырья. «Риформингом» в общем виде обозначается реакция:



и, в частности, включает так называемый «риформинг высших углеводородов», при котором n равно двум или более. Конкретной реакцией риформинга является процесс парового риформинга метана (SMR), обозначаемый в общем виде реакцией:



Реакцию риформинга сопровождает реакция конверсии водяного газа.



В общем виде система включает (по порядку):

- первый блок предварительного риформинга
- первый блок предварительного нагрева,

- при необходимости, второй блок предварительного риформинга,
- при необходимости, второй блок предварительного нагрева,
- байонетную трубчатую установку парового риформинга метана (SMR-b).

Углеводородное исходное сырье для системы/способа представляет собой газ с одним или несколькими углеводородами и, возможно, другими компонентами. Таким образом, обычно углеводородное исходное сырье содержит углеводородный газ, такой как CH_4 , и обычно также высшие углеводороды, часто в относительно небольших количествах, в дополнение к различным количествам других газов, таких как монооксид углерода, диоксид углерода, азот и аргон. «Высшие углеводороды» представляют собой компоненты с двумя и более атомом углерода, такие как этан и пропан. Примеры «углеводородного исходного сырья» могут представлять собой природный газ, городской газ, нефть или смесь метана и высших углеводородов, биогаз и СНГ. Термин «углеводород» также включает кислородсодержащие соединения.

Обычно углеводородное исходное сырье подвергается стадии очистки (например, стадии десульфуризации) для удаления из него примесей перед подачей в SMR-b. Это уменьшает или предотвращает дезактивацию катализаторов в SMR-b.

Таким образом, в одном аспекте система может дополнительно включать по меньшей мере один блок очистки, такой как блок гидродесульфуризации (HDS), расположенный выше по потоку от первого блока предварительного риформинга, причем указанный блок очистки предназначен для получения указанного углеводородного исходного сырья из неочищенного углеводородного исходного сырья. Вещества, отличные от серы, которые возможно требуется удалять на стадии очистки, включают хлор, пыль и тяжелые металлы.

После очистки углеводородное исходное сырье подвергается по меньшей мере одной, а предпочтительно по меньшей мере двум стадиям предварительного риформинга перед подачей в байонетную трубчатую установку парового риформинга метана (SMR-B). Как отмечалось выше, система, таким образом, содержит первый блок предварительного риформинга и, при необходимости, второй блок предварительного риформинга. При необходимости могут быть включены дополнительные блоки предварительного риформинга.

Углеводородное исходное сырье вместе с подаваемым паром (и, возможно, также с другими компонентами, такими как диоксид углерода) подвергают предварительному риформингу в диапазоне температур ок. 350–700°C для преобразования высших углеводородов в качестве иницилирующей стадии способа. При необходимости, диоксид углерода или другие компоненты также могут быть смешаны с технологическими потоками, подвергнутыми частичному риформингу, покидающими каждую стадию предварительного риформинга.

Блоки предварительного риформинга, используемые в настоящем изобретении, представляют собой содержащие катализатор реакторы и обычно являются адиабатическими. В блоках предварительного риформинга более тяжелые углеводородные компоненты углеводородного исходного сырья подвергают паровому риформингу, а продукты риформинга более тяжелых углеводородов подвергают конверсии водяного газа. При необходимости специалист в данной области может сконструировать и эксплуатировать подходящие блоки предварительного риформинга. Блоки предварительного риформинга, подходящие для использования в настоящей системе/способе, представлены в одновременно находящихся на рассмотрении заявках заявителя EP20201822 и EP21153815.

Объемы катализатора и рабочие температуры в различных блоках предварительного риформинга обычно различаются. Предполагается, что катализаторы, например, в первом и втором блоке предварительного риформинга относятся к одному и тому же типу, но в некоторых случаях катализаторы могут отличаться от катализаторов первого и второго блока риформинга.

Первый блок предварительного риформинга предназначен для приема углеводородного исходного сырья и первого питающего потока пара и преобразования их в первый технологический поток, подвергнутый частичному риформингу. Углеводородное исходное сырье и первый питающий поток пара соответствующим образом смешивают перед подачей в первый блок предварительного риформинга.

Первый технологический поток, подвергнутый частичному риформингу содержит метан, водород, монооксид углерода, водяной пар, а также диоксид углерода. Первый технологический поток, подвергнутый частичному риформингу, на выходе из первого блока предварительного риформинга может находиться в диапазоне температур: 400°C-500°C. В частности, состав газа первого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, из первого блока предварительного риформинга может – в зависимости от исходного сырья – быть следующим:

$H_2 = 6,5-10$ % мол.

$H_2O = 50-80$ % мол.

$CO = 0,001-0,5$ % мол.

$CO_2 = 1,5-10$ % мол.

$CH_4 = 25-35$ % мол.

Первый питающий поток пара – и любые другие питающие потоки пара, потенциально необходимые для системы/способа – могут быть обеспечены посредством технологического пара, обычно доступного на химических установках. Он представляет собой >95% H_2O , предпочтительно >99% H_2O .

Первый блок предварительного нагрева (расположенный ниже по потоку от первого блока предварительного риформинга) выполнен с возможностью нагрева по меньшей мере части первого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу. Первый блок предварительного нагрева приспособлен для нагрева части первого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, например, до температуры по меньшей мере 600°C, предпочтительно по меньшей мере 650°C и более предпочтительно по меньшей мере 700°C, например по меньшей мере 750°C. Первый блок предварительного нагрева соответственно содержит один или несколько змеевиков, через которые пропускают первый технологический поток, подвергнутый частичному риформингу, причем змеевики нагреваются снаружи, например, посредством сжигания топлива.

Второй блок предварительного риформинга может быть выполнен с возможностью приема нагретого первого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, (из первого блока предварительного нагрева) и преобразования его во второй технологический поток, подвергнутый частичному риформингу. Второй технологический поток, подвергнутый частичному риформингу, содержит метан, водород, монооксид углерода, а также диоксид углерода. Второй технологический поток, подвергнутый частичному риформингу, на выходе из второго блока предварительного риформинга может находиться в диапазоне температур: 500°C – 650°C.

В частности, состав газа второго технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, из второго блока предварительного риформинга может быть следующим:

$H_2 = 13-20$ % мол.

вода = 50-70 % мол.

$CO = 0,2-0,8$ % мол.

$CO_2 = 2-8$ % мол.

$CH_4 = 20-40$ % мол.

Второй блок предварительного нагрева (расположенный ниже по потоку от второго блока предварительного риформинга) соответственно выполнен с возможностью нагрева, по меньшей мере, части второго технологического потока, подвергнутого частичному риформингу. Второй блок предварительного нагрева приспособлен для нагрева части второго технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, например, до температуры по меньшей мере $650^{\circ}C$, предпочтительно по меньшей мере $700^{\circ}C$, более предпочтительно по меньшей мере $750^{\circ}C$, например по меньшей мере $800^{\circ}C$. Второй блок предварительного нагрева соответственно содержит один или несколько змеевиков, через которые пропускают второй технологический поток, подвергнутый частичному риформингу, причем змеевики нагреваются снаружи, например,

посредством сжигания топлива. Дополнительные блоки предварительного реформинга могут быть установлены последовательно с первыми двумя блоками предварительного реформинга. Это повысит энергоэффективность всей установки.

Система может дополнительно содержать дополнительный блок предварительного нагрева, расположенный выше по потоку от первого блока предварительного реформинга и выполненный с возможностью нагрева углеводородного исходного сырья и указанного первого питающего потока пара.

Другими словами, выше по потоку от каждого блока предварительного реформинга целесообразно присутствие блоков предварительного нагрева. Дополнительный блок предварительного нагрева может быть выполнен в форме одного или нескольких змеевиков, через которые пропускают соответствующий питающий или какой либо другой поток, при том, что змеевики нагреваются снаружи. В одной конкретной конфигурации первый, второй и дополнительный блоки предварительного нагрева нагреваются одним и тем же источником тепла.

Оба, и первый, и второй технологические потоки, подвергнутые частичному реформингу, полностью находятся в газовой фазе.

Система включает байонетную трубчатую установку парового реформинга метана (SMR-B), выполненную с возможностью приема нагретого

технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, из блока предварительного нагрева и преобразования его в поток синтез-газа.

В случае, когда присутствуют только первый блок предварительного риформинга и первый блок предварительного нагрева, байонетная трубчатая установка парового риформинга метана выполнена с возможностью приема нагретого первого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу.

В случае, когда присутствуют первый и второй блоки предварительного риформинга и первый и второй блоки предварительного нагрева, байонетная трубчатая установка парового риформинга метана выполнена с возможностью приема нагретого второго технологического потока, подвергнутого частичному риформингу.

В первом аспекте, система выполнена с возможностью обеспечения температуры нагретого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, на входе в байонетную трубчатую установку парового риформинга метана, составляющей по меньшей мере 600°C. Система также выполнена с возможностью обеспечения температуры газа в нижней части трубы байонетной установки парового риформинга метана, составляющей по меньшей мере 800°C. Поскольку металлическое запыливание является экзотермической реакцией, высокие температуры на входе и в нижней части повышают температуру стенок байонетной трубы и, таким образом, снижают риск образования металлического запыливания.

Байонетные трубчатые установки парового риформинга метана (SMR-b) сочетают в себе свойства конвекции и теплопередачи излучением в одной паровой установке риформинга. Байонетные установки риформинга в основном используются для производства водорода и синтез-газа посредством парового риформинга углеводородного сырья.

Байонетная трубчатая установка парового риформинга метана (SMR-b) включает множество параллельных байонетных труб риформинга, заполненных катализатором. Множество байонетных труб риформинга расположены внутри топочной камеры и могут нагреваться посредством одного или нескольких нагревательных элементов (например, излучающих настенных горелок) и/или конвективного теплообмена.

Байонетные установки риформинга могут обеспечить производство водорода при минимальном потреблении углеводородов и низком экспорте пара. Байонетная трубчатая установка парового риформинга метана выполнена с возможностью использования горячего газа для подачи тепла для эндотермических реакций парового риформинга метана за счет теплообмена, обычно через стенку трубы. Такая установка риформинга имеет несколько параллельных труб, заполненных катализатором, в которые поступает питающий газ. Питающий газ подается в верхнюю часть байонетных труб устройства риформинга и вступает в реакцию по мере прохождения к нижней части труб. Байонетные трубы устройства риформинга могут быть расположены «пучком» или в одной плоскости.

Печь риформинга обычно изготавливается из стали, которая снабжена изоляционным материалом (например, керамическим материалом), необходимым для поддержания внутренней температуры и одновременной защиты внешних конструкций от чрезмерных температур. Дымовой газ, выходящий из устройства риформинга, обычно имеет температуру между 1000 и 1100°C.

Данный дымовой газ, выходящий из устройства риформинга, обычно считается отходящим теплом, используемым для выработки пара для экспорта. В одном варианте осуществления, представляющем особый интерес, предварительный нагрев в указанных первом, втором и дополнительных блоках предварительного нагрева происходит посредством теплообмена с дымовым газом из байонетной установки парового риформинга метана SMR-b. В этом варианте отходящее тепло рециркулируется обратно в процесс, и поэтому требуется сжигать меньше топлива.

Внутри закрытого объема печи риформинга могут присутствовать один или несколько нагревательных элементов. Соответственно, нагревательными элементами являются газовые горелки. Обычно нагревательные элементы распределяются равномерно по всему закрытому объему печи риформинга, так что печь нагревается равномерно по всему закрытому объему. В одном варианте осуществления нагревательный элемент(ы) монтируется в нижней части байонетного устройства риформинга.

В одном из вариантов осуществления блок парового риформинга представляет собой установку конвекционного риформинга, содержащую одну или несколько байонетных труб риформинга, например, конвективную установку риформинга, такую как байонетная установка риформинга Топсе, где тепло для риформинга передается посредством конвекции наряду с излучением. В данном варианте осуществления SMR-b отсутствуют нагревательные элементы. В европейском патенте EP 0535505 представлено описание такой конвективной установки риформинга.

Печь установки риформинга содержит по меньшей мере одну байонетную трубу установки риформинга, расположенную по меньшей мере частично внутри указанного закрытого объема. Байонетная труба установки риформинга описана в общем виде в европейском патенте EP535505, включенном в настоящее раскрытие посредством данной ссылки. Термины «байонетная труба установки риформинга» и «труба установки риформинга» используются в данном тексте как взаимозаменяемые.

В процессе парового риформинга поток углеводородов и водяного пара подвергается каталитическому риформингу с образованием потока продуктов, состоящего из водорода и оксидов углерода; и характеризуется следующими реакциями:



Подходящие условия процесса (температуры, давления, скорости потока и т.д.) и подходящие катализаторы для таких процессов парового риформинга известны в данной области техники.

В общем виде, байонетная труба установки риформинга включает внешнюю трубку и внутреннюю трубку, расположенную внутри указанной внешней трубки. Слой катализатора расположен между внутренней и внешней трубкой. Как отмечалось выше, байонетная труба установки риформинга выполнена таким образом, что углеводородное сырье, поступающее в байонетную трубу установки риформинга через входное отверстие для питающего газа, проходит вдоль внешней трубы, где оно преобразуется в синтез-газ над слоем катализатора. Полученный таким образом синтез-газ проходит по внутренней трубке перед выходом из байонетной трубы установки риформинга через указанное выпускное отверстие для технологического газа.

Реакции парового риформинга инициируются при контакте со слоем катализатора парового риформинга в трубе установки риформинга при температуре выше 350°C , например, в диапазоне $550^{\circ}\text{C} - 800^{\circ}\text{C}$. Чтобы обеспечить высокую конверсию углеводородов, температуру потока углеводородов постепенно повышают по мере его прохождения через слой катализатора. Пройдя через катализатор, прореагировавший технологический поток выходит из катализатора на выпускном конце внешней трубы устройства риформинга в виде потока продукта при температуре между 700°C и 950°C . Необходимое тепло для протекающих в катализаторе эндотермических реакций риформинга поступает за счет

излучения нагретых стенок печи. Конструкция байонетной трубы установки риформинга позволяет осуществлять дополнительный теплообмен между синтез-газом, проходящим по внутренней трубке со слоем катализатора, и газом, находящимся во внешней трубке.

Байонетная труба установки риформинга имеет в основном цилиндрическую форму. Входное отверстие для питающего газа, используемое для углеводородного сырья, и выпускное отверстие для технологического газа, используемое для указанного потока синтез-газа, расположены на одном и том же конце байонетной трубы установки риформинга.

Входное отверстие для питающего газа, используемое для углеводородного сырья, и выпускное отверстие для технологического газа, используемое для указанного потока синтез-газа, каждой байонетной трубы установки риформинга расположены за пределами закрытого объема печи установки риформинга. Это упрощает конструкцию и обеспечивает свободный доступ к входному/выпускному отверстию без необходимости проникновения внутрь печи установки риформинга.

Риск металлического запыливания в байонетной трубе существует из-за следующих реакций.

- Реакция восстановления CO: $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$
- Реакции Будуара: $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$

Обе реакции обычно протекают в диапазоне температур между 475–850°C. Эти реакции чрезвычайно экзотермичны, что также означает, что термодинамический потенциал металлического запыливания увеличивается при более низкой температуре поверхности металла, поскольку при более низкой температуре реакция будет протекать в прямом направлении и производить больше «С».

Для получения дополнительной информации о данных установках риформинга в настоящей заявке подробности приведены посредством прямой ссылки на патенты и/или литературу заявителя. Например, для трубчатого и автотермического риформинга обзор представлен в «*Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas – an overview of available processes*», Ib Dybkjær, Fuel Processing Technology 42 (1995) 85- 107.

Использование последовательно расположенных двух или более установок предварительного риформинга может уменьшить или полностью исключить попадание высших углеводородов в установку риформинга. Это позволяет нагреть второй технологический поток, подвергнутый частичному риформингу до более высокой температуры, чем это было бы возможно в противном случае, одновременно снижая риск крекинга высших углеводородов.

Повышенная температура предварительного нагрева питающего газа увеличивает риск образования углерода в змеевике предварительного нагрева из-за проскока высших углеводородов из установки предварительного риформинга. Это можно минимизировать, подключив

последовательно дополнительную установку предварительного риформинга и переключив змеевики предварительного нагрева на более низкую температуру поверхности. Это снижает риск проскока углеводородов и образования углерода по сравнению с традиционными схемами.

С помощью настоящего изобретения поступающий в SMR-b газ может быть предварительно нагрет до 650°C или более, в то время как температура в нижней части байонетной трубы SMR-B может быть увеличена без риска увеличения металлического запыливания в змеевике предварительного нагрева питающего потока SMR-b и байонетной трубе. В результате это приводит к очень энергоэффективному блоку производства водорода.

Схема, показанная на фигуре 1, обеспечивает предварительный нагрев до 650°C на входе в установку SMR-b с одной расположенной выше по потоку установкой предварительного риформинга.

В схеме, показанной на фигуре 2, используются две или более установки предварительного риформинга, расположенные последовательно, с первым блоком предварительного нагрева между данными установками предварительного риформинга, за которыми следует второй блок предварительного нагрева для предварительного нагрева газа, подвергнутого предварительному риформингу, по меньшей мере до 600 °C, предпочтительно по меньшей мере до 650 °C, более предпочтительно по меньшей мере до 700 °C или по меньшей мере до 750°C.

При использовании раскрытых здесь системы и способа температура нижней части байонетной трубы может составлять по меньшей мере 800°C, предпочтительно по меньшей мере 880°C, более предпочтительно по меньшей мере 900°C, например, по меньшей мере 920°C или даже выше.

Ниже по потоку от байонетной трубчатой установки парового риформинга метана могут быть расположены различные блоки, в зависимости от конечного использования потока синтез-газа из указанной SMR-b.

Например, ниже по потоку от байонетной трубчатой установки парового риформинга метана может быть расположен блок конверсии водяного газа, причем указанный блок конверсии водяного газа выполнен с возможностью приема потока синтез-газа и преобразования его в поток, обогащенный водородом.

Ниже по потоку от блока конверсии водяного газа может быть расположен также блок очистки водорода, причем указанный блок очистки водорода выполнен с возможностью приема потока, обогащенного водородом, и преобразования его в поток очищенного водорода.

Система может дополнительно включать блок рециркуляции водорода, расположенный ниже по потоку от блока очистки водорода, причем указанный блок рециркуляции водорода выполнен с возможностью приема части потока, обогащенного водородом, и рециркуляции его в указанный блок очистки. Данную часть обогащенного водородом потока можно затем

использовать на стадии очистки, например, для удаления серы в результате образования H_2S . Поток, обогащенный водородом, может быть подан выше или ниже по потоку от блока очистки H_2 . Обогащенный водородом поток используется для реакций гидрирования на стадии очистки, например, для преобразование серы и хлора в H_2S и HCl . Обогащенный водородом поток также может быть использован для реакций риформинга, происходящих в установках предварительного риформинга.

Присутствие водорода в первом блоке предварительного риформинга может помочь избежать окисления катализатора предварительного риформинга. Если требуется дополнительный водород, система может дополнительно включать (внешнюю) подачу водорода, расположенную выше по потоку от первого блока предварительного риформинга, предпочтительно выше по потоку от указанного блока очистки. Используемый питающий поток водорода обычно содержит более 95%, например, более 98% или более 99% по объему H_2 .

Также предоставляется способ риформинга углеводородного сырья в системе(ах), описанной(ых) в настоящем документе. Все детали вышеописанной системы применимы к описанному в настоящем документе способу, с соответствующими изменениями.

Данный способ включает следующие основные стадии:

- подачу углеводородного исходного сырья и первого питающего потока пара в первый блок предварительного риформинга и преобразование их там в первый технологический поток, подвергнутый частичному риформингу,
- нагрев по меньшей мере части первого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, в первом блоке предварительного нагрева,
- подачу нагретого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, в байонетную трубчатую установку парового риформинга метана и преобразование его там в поток синтез-газа,
- причем температура технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, на входе в байонетную трубчатую установку парового риформинга метана, составляет по меньшей мере 600°C, и
- причем температура газа в нижней части трубы байонетной установки парового риформинга метана, составляет по меньшей мере 800°C.

В данном способе система может дополнительно содержать дополнительный блок предварительного нагрева, расположенный выше по потоку от первого блока предварительного риформинга и причем

указанный способ дополнительно включает стадию нагрева углеводородного исходного сырья и указанного первого питающего потока пара в указанном дополнительном блоке предварительного нагрева. Обычно углеводородное исходное сырье и указанный первый питающий поток пара нагревают до температуры между 350°C и 550°C.

Температура нагретого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, на входе в байонетную трубчатую установку парового риформинга метана, составляет предпочтительно по меньшей мере 650°C, более предпочтительно по меньшей мере 700°C, например, по меньшей мере 730°C. Аналогично температура газа в нижней части трубы байонетной установки парового риформинга метана, составляет предпочтительно по меньшей мере 880°C, более предпочтительно по меньшей мере 900°C, например, по меньшей мере 930°C.

Если присутствуют только первый блок предварительного риформинга и первый блок предварительного нагрева, нагретый технологический поток, подвергнутый частичному риформингу, подаваемый в байонетную трубчатую установку парового риформинга метана, является нагретым первым технологическим потоком, подвергнутым частичному риформингу.

В одном конкретном аспекте способ включает следующие дополнительные стадии:

- подачу нагретого первого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, во второй блок предварительного

риформинга и преобразование его там во второй технологический поток, подвергнутый частичному риформингу,

- нагрев по меньшей мере части второго технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, во втором блоке предварительного нагрева,
- и подачу нагретого второго технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, в байонетную трубчатую установку парового риформинга метана и преобразование его там в поток синтез-газа; причем температура второго технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, на входе в байонетную трубчатую установку парового риформинга метана составляет по меньшей мере 600°C, предпочтительно по меньшей мере 650°C, более предпочтительно по меньшей мере 700°C, например, по меньшей мере 750°C.

На стадии нагрева указанной части первого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, которую подают во второй блок предварительного риформинга, в указанном первом блоке предварительного нагрева, первый технологический поток, подвергнутый частичному риформингу, обычно нагревают до температуры между 300°C и 700°C.

Подробное описание фигур

На фиг. 1 показана система согласно изобретению, включающая байонетную трубчатую установку парового риформинга метана, в которой присутствует только один блок предварительного риформинга. Неочищенное углеводородное исходное сырье 1' очищают в блоке очистки 60 с получением углеводородного исходного сырья 1. Данное исходное сырье 1 смешивают с первым питающим потоком пара 12. Объединенный сырьевой поток нагревают в дополнительном блоке предварительного нагрева 10', а затем преобразуют в первом блоке предварительного риформинга 10 в первый технологический поток, подвергнутый частичному риформингу 11. Первый технологический поток, подвергнутый частичному риформингу, 11 подают в байонетную трубчатую установку парового риформинга метана 30 через блок предварительного нагрева 30'.

Схема на фигуре 1 также включает:

- блок конверсии водяного газа 40, выполненный с возможностью приема потока синтез-газа 31 и превращения его в обогащенный водородом поток 41,
- блок очистки водорода 50, выполненный с возможностью приема обогащенного водородом потока 41 из блока конверсии водяного газа и преобразования его в поток очищенного водорода 51. Блок очистки водорода 50 также предоставляет отходящий газ 52, который может быть подан в качестве топлива в другую часть схемы.

- блок рециркуляции водорода 70, выполненный с возможностью приема части обогащенного водородом потока 53 и рециркуляции его в указанный блок очистки 60,
- подачу водорода 13,

На фигуре 2 показана система согласно изобретению, включающая байонетную трубчатую установку парового риформинга метана. Элементы на фигуре 2 соответствуют таковым, описанным на фигуре 1.

Разница между фигурой 2 и фигурой 1 заключается в том, что первый блок предварительного нагрева 20' выполнен с возможностью нагрева по меньшей мере части первого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, 11 из первого блока предварительного риформинга, и в том, что второй блок предварительного риформинга 20 выполнен с возможностью приема по меньшей мере части нагретого первого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, 11 из первого блока предварительного нагрева 20' и преобразования его во второй технологический поток, подвергнутый частичному риформингу, 21.

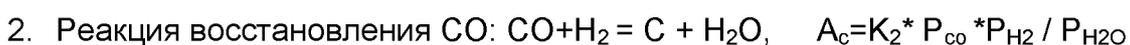
Как показано на схеме на фигуре 2, температура на входе SMR-B может быть увеличена до 700°C с 650°C, используемой в схеме SMR-B на фигуре 1. В данной схеме два последовательно соединенные блока предварительного риформинга способны нагревать до 700°C на входе в SMR-B. Два блока предварительного риформинга помогают снизить

углеродный потенциал и избежать образования углерода в змеевике предварительного нагрева сырьевого потока в случае присутствия проскока высших углеводородов из первого блока предварительного риформинга. Активность углерода ниже по сравнению со схемой на фигуре 1, которая имеет такую же или более низкую температуру поверхности. Таким образом, снижается вероятность металлического запыливания.

ПРИМЕРЫ

Термодинамический потенциал металлического запыливание оценивается по активности углерода, которая определяется, как указано ниже:

Активность углерода, A_c



K_1 и K_2 представляют собой константы равновесия для реакций 1 и 2 и рассчитываются с использованием следующего уравнения (см. *Concepts in syngas manufacturing* Йенса Рострупа-Нильсена и Ларса Дж. Кристиансена, том 10):

$$\ln(K) = C_1 * \ln(T) + C_2 / T + C_3 + C_4 * T + C_5 * T^2 + C_6 * T^3$$

Значения констант для обеих реакций приведены в таблице ниже

Константы	Реакции Будуара	Восстановление CO
C1	-3,635623	-3,319458
C2	20053,64	15037,16
C3	0,3805679	4,484935
C4	0,005096533	0,00295691
C5	-1,16153E-06	-5,57093E-07
C6	1,33663E-10	5,78377E-11

T означает температуру в °K.

Теоретический риск образования углерода присутствует, если $A_c > 1$

1.1 Результаты моделирования – Таблица 1

Было проведено моделирование схем согласно фигуре 1, без второго блока предварительного риформинга, при различных температурах на входе в SMR-b – 550°C (вариант 1A), 650°C (вариант 2A) и 700°C (вариант 3A).

Схема, показанная на фигуре 2, со вторым блоком предварительного риформинга также была смоделирована при различных температурах на входе в SMR-b – 550°C (вариант 1B), 650°C (вариант 2B) и 700°C (вариант 3B).

Температура нижней части SMR-B во всех случаях поддерживалась на уровне 930°C, чтобы поддерживать одинаковый состав газа.

Таблица 1

Управляющие параметры	Единицы измерения	Вариант 1		Вариант 2		Вариант 3	
		Вариант 1А	Вариант 1В	Вариант 2А	Вариант 2В	Вариант 3А	Вариант 3В
Темп. на входе SMR-B,	°C	550	550	650	650	700	700
Температура в нижней части SMR-B	°C	930	930	930	930	930	930
Температура на входе второго блока предварительного риформинга	°C	н.о.	650	н.о.	650	н.о.	650
Мин. температура оболочки трубы SMR-B		625	650	651	677	664	686
Активность углерода, A _c		22	13	13	8	10	6

1.2 Выводы

Повышенная температура предварительного нагрева питающего газа (моделирование 1А -> 2А -> 3А) увеличивает температуру оболочки трубы, тем самым снижая вероятность образования С (определяемую активностью углерода).

В тоже время повышенная температура предварительного нагрева питающего газа увеличивает риск образования углерода в змеевике

предварительного нагрева из-за проскока высших углеводов из установки предварительного риформинга.

Это можно минимизировать, подключив последовательно дополнительную установку предварительного риформинга и переключив змеевики предварительного нагрева на более низкую температуру поверхности. Это обеспечивает повышение температуры оболочки трубы SMR-b и в то же время снижает вероятность образования углерода (определяемую активностью углерода).

Настоящее изобретение было описано со ссылкой на несколько аспектов и вариантов осуществления. Данные аспекты и варианты осуществления могут быть по желанию скомбинированы специалистом в данной области техники, оставаясь при этом в пределах объема патентной формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Система (100) для риформинга углеводородного исходного сырья (1), причем указанная система включает:

- первый блок предварительного риформинга (10), выполненный с возможностью приема углеводородного исходного сырья (1) и первого питающего потока пара (12) и преобразования их в первый технологический поток, подвергнутый частичному риформингу (11),
- первый блок предварительного нагрева (20'), выполненный с возможностью нагрева, по меньшей мере части первого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу (11),
- байонетная трубчатая установка парового риформинга метана (30), выполненная с возможностью приема нагретого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, (21) из блока предварительного нагрева (30') и преобразования его в поток синтез-газа (31),

указанная система выполнена с возможностью обеспечения температуры нагретого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, (21) на входе в байонетную трубчатую

установку парового риформинга метана (30), составляющей по меньшей мере 600°C;

указанная система выполнена с возможностью обеспечения температуры газа в нижней части трубы байонетной установки парового риформинга метана, составляющей по меньшей мере 800°C.

2. Система (100) по п.1, причем указанная система выполнена с возможностью обеспечения температуры нагретого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, (21) на входе в байонетную трубчатую установку парового риформинга метана (30), составляющей по меньшей мере 650°C, более предпочтительно по меньшей мере 700°C, например, по меньшей мере 750°C.
3. Система (100) по любому из предшествующих пунктов, причем указанная система выполнена с возможностью обеспечения температуры газа в нижней части трубы байонетной установки парового риформинга метана, составляющей по меньшей мере 880°C, более предпочтительно по меньшей мере 900°C, например, по меньшей мере 930°C.
4. Система по любому из предшествующих пунктов, причем указанная система дополнительно включает:

- второй блок предварительного риформинга (20), выполненный с возможностью приема нагретого первого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, (11) из первого блока предварительного нагрева (20') и преобразования его во второй технологический поток, подвергнутый частичному риформингу, (21) и
 - второй блок предварительного нагрева (30'), выполненный с возможностью нагрева по меньшей мере части второго технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, (21);
 - байонетную трубчатую установку парового риформинга метана (30), выполненную с возможностью приема нагретого второго технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, (21) из второго блока предварительного нагрева (30') и преобразования его в поток синтез-газа (31).
5. Система (100) для риформинга углеводородного исходного сырья (1), причем указанная система включает:
- первый блок предварительного риформинга (10), выполненный с возможностью приема углеводородного исходного сырья (1) и первого питающего потока пара (12) и преобразования их в первый технологический поток, подвергнутый частичному риформингу (11),

- первый блок предварительного нагрева (20'), выполненный с возможностью нагрева по меньшей мере части первого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу (11),
 - второй блок предварительного риформинга (20), выполненный с возможностью приема нагретого первого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, (11) из первого блока предварительного нагрева (20') и преобразования его во второй технологический поток, подвергнутый частичному риформингу, (21) и
 - второй блок предварительного нагрева (30'), выполненный с возможностью нагрева по меньшей мере части второго технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, (21);
 - байонетную трубчатую установку парового риформинга метана (30), выполненную с возможностью приема нагретого второго технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, (21) из второго блока предварительного нагрева (30') и преобразования его в поток синтез-газа (31).
6. Система по любому из п.п. 4 - 5, причем второй блок предварительного нагрева (30') приспособлен для нагрева указанной части второго технологического потока, подвергнутого частичному

риформингу, (21) до температуры по меньшей 600°C, предпочтительно по меньшей мере 650°C, более предпочтительно по меньшей мере 700°C, например, по меньшей мере 750°C.

7. Система по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающая блок конверсии водяного газа (40), расположенный ниже по потоку от байонетной трубчатой установки парового риформинга метана (30), причем указанный блок конверсии водяного газа (40), выполнен с возможностью приема потока синтез-газа 31 и преобразования его в обогащенный водородом поток (41).
8. Система по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающая блок очистки водорода (50), расположенный ниже по потоку от блока конверсии водяного газа (40), причем указанный блок очистки водорода (50) выполнен с возможностью приема обогащенного водородом потока (41) и преобразования его в поток очищенного водорода (51).
9. Система по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающая по меньшей мере один блок очистки (60), такой как блок гидродесульфуризации (HDS) (60'), расположенный выше по потоку от первого блока предварительного риформинга (10), причем указанный блок очистки (60) выполнен с возможностью получения указанного углеводородного исходного сырья (1) из неочищенного углеводородного исходного сырья (1').

10. Система по п. 9, дополнительно включающая блок рециркуляции водорода (70), расположенный ниже по потоку от блока очистки водорода (50), причем указанный блок рециркуляции водорода (70) выполнен с возможностью приема части обогащенного водородом потока (41) и рециркуляции его в указанный блок очистки (60).
11. Система по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающая дополнительный блок предварительного нагрева (10'), расположенный выше по потоку от первого блока предварительного риформинга (10) и выполненный с возможностью нагрева углеводородного исходного сырья (1) и указанного первого питающего потока пара (12).
12. Система по любому из предшествующих пунктов, причем дымовой газ из байонетной установки парового риформинга метана (30) предназначен для подачи тепла в указанные первый, второй и дополнительный блоки предварительного нагрева.
13. Система по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающая подачу водорода (13), расположенную выше по потоку от первого блока предварительного риформинга (10), предпочтительно расположенную выше по потоку от указанного блока очистки (60).

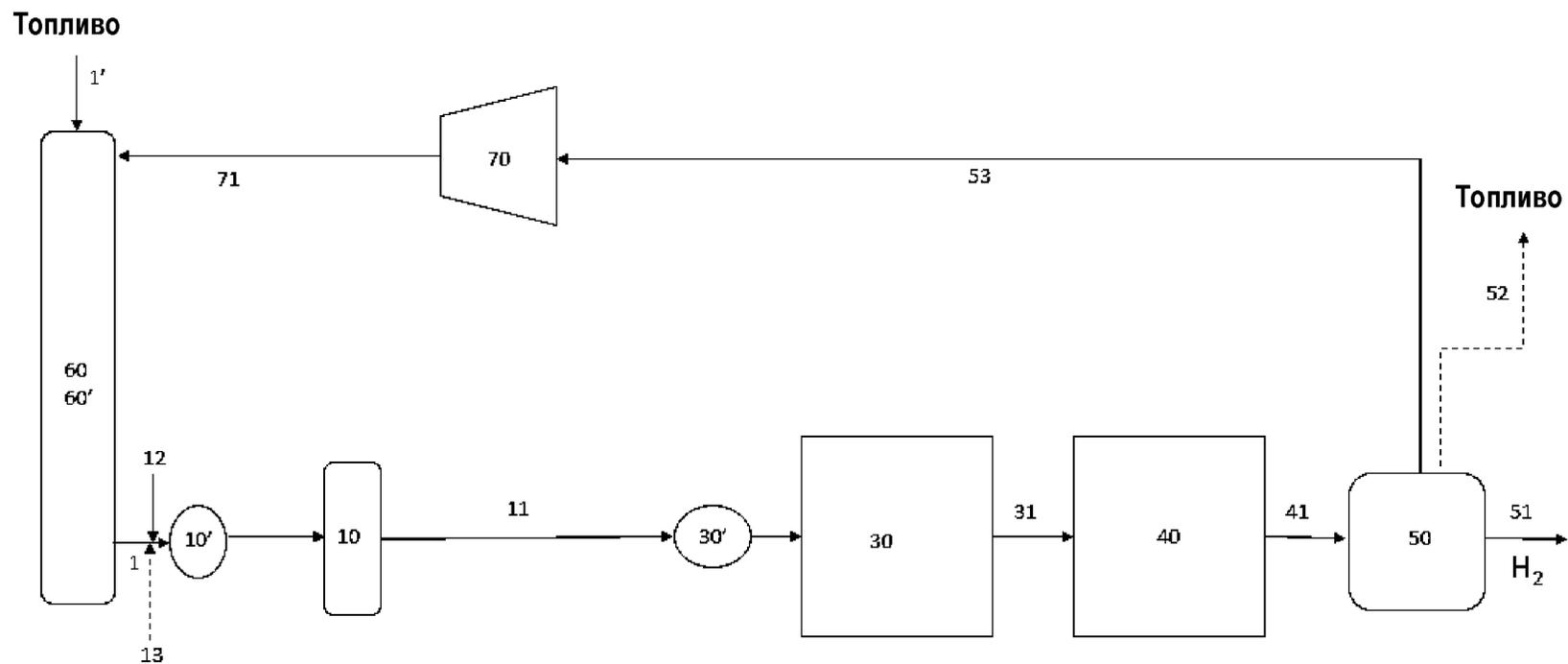
14. Способ риформинга углеводородного исходного сырья (1) в системе (100) по любому из предшествующих пунктов, причем указанный способ включает стадии:

- подачи углеводородного исходного сырья (1) и первого питающего потока пара (12) в первый блок предварительного риформинга (10) и преобразование их там в первый технологический поток, подвергнутый частичному риформингу (11),
- нагрева по меньшей мере части первого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, (11) в первом блоке предварительного нагрева (20'),
- подачи нагретого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, (21) в байонетную трубчатую установку парового риформинга метана (30) и преобразование его там в поток синтез-газа(31)
- причем температура технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, (21) на входе в байонетную трубчатую установку парового риформинга метана (30) составляет по меньшей мере 600°C, и

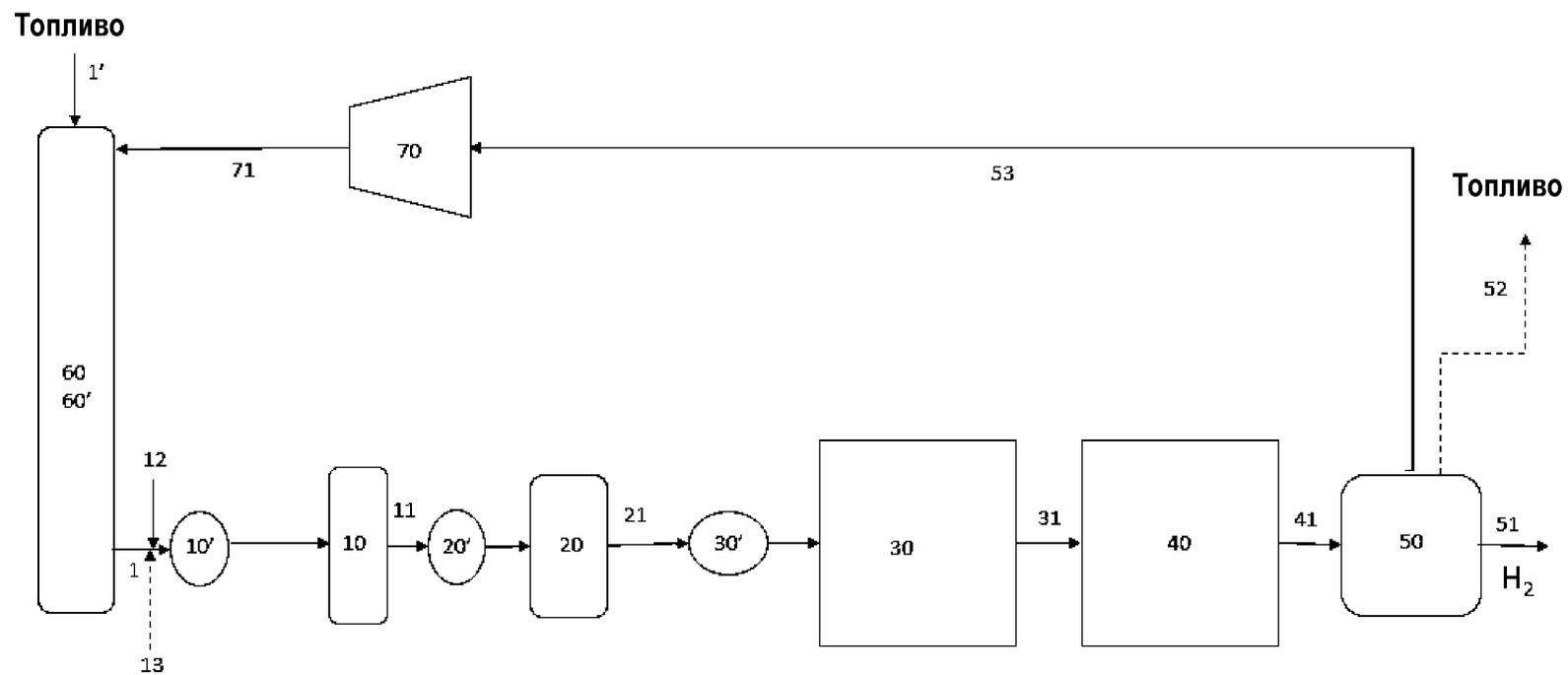
- причем температура газа в нижней части трубы байонетной установки парового риформинга метана составляет по меньшей мере 800°C.
15. Способ по п. 14, причем температура технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, (21) на входе в байонетную установку парового риформинга метана (30) составляет по меньшей мере 650°C, более предпочтительно по меньшей мере 700°C, например, по меньшей мере 750°C.
16. Способ по любому из п.п. 14 - 15, причем температура газа в нижней части трубы байонетной установки парового риформинга метана составляет по меньшей мере 880°C, более предпочтительно по меньшей мере 900°C, например, по меньшей мере 930°C.
17. Способ по любому из п.п. 14 – 16, дополнительно включающий стадии
- подачи нагретого первого технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, (11) во второй блок предварительного риформинга (20) и преобразование его там во второй технологический поток, подвергнутый частичному риформингу (21),

- нагрева по меньшей мере части второго технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, (21) во втором блоке предварительного нагрева (30'),
 - и подачи нагретого второго технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, (21) в байонетную трубчатую установку парового риформинга метана (30) и преобразование его там в поток синтез-газа (31); причем температура второго технологического потока, подвергнутого частичному риформингу, (21) на входе в байонетную установку парового риформинга метана (30) составляет по меньшей мере 600°C, предпочтительно по меньшей мере 650°C, более предпочтительно по меньшей мере 700°C, например, по меньшей мере 750°C.
18. Способ по любому из п.п. 14 - 17, причем указанная система (100) дополнительно включает дополнительный блок предварительного нагрева (10'), расположенный выше по потоку от первого блока предварительного риформинга (10), и причем указанный способ дополнительно включает стадию нагрева углеводородного исходного сырья (1) и указанного первого питающего потока пара в указанном дополнительном блоке предварительного нагрева (10').
19. Способ по любому из п.п. 14 - 18, дополнительно включающий стадию подачи дымового газа из байонетной установки парового риформинга метана (30) в указанные первый, второй и

дополнительный блоки предварительного нагрева и нагрева в них исходного сырья или технологического потока посредством теплообмена с указанным дымовым газом.



Фиг. 1



Фиг. 2