



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004115633/15, 22.10.2002

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.10.2002

(30) Конвенционный приоритет:
22.10.2001 EP 01204009.3

(43) Дата публикации заявки: 27.05.2005

(45) Опубликовано: 10.06.2007 Бюл. № 16

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 4919844 A, 24.04.1990. SU 670325
A1, 30.06.1979. RU 2136366 C1, 10.09.1999. RU
2141383 C1, 20.11.1999. GB 792827 A,
02.04.1958. GB 1470063 A, 14.04.1977.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
24.05.2004

(86) Заявка РСТ:
EP 02/11804 (22.10.2002)

(87) Публикация РСТ:
WO 03/036166 (01.05.2003)

Адрес для переписки:
103735, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент", Н.Н.Высоцкой

(72) Автор(ы):

ВАН ДОНГЕН Францискус Герардус (NL),
ДЕ ГРААФ Уиннифред (NL),
ТИО Тхиан Хой (NL),
ВОЛЬФЕРТ Антоний (NL)

(73) Патентообладатель(и):

ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ МААТСХАППИЙ
Б.В. (NL)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗА, СОДЕРЖАЩЕГО ВОДОРОД И ОКСИД УГЛЕРОДА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения газовой смеси, содержащей водород и оксид углерода, из газообразного углеводородного сырья. Способ включает следующие стадии: а) парциальное окисление части сырья с получением первой газообразной смеси из водорода и оксида углерода и (b) каталитический паровой реформинг части газообразного сырья в конвективной паровой реформинг-печи, включающей трубчатый реактор, снабженный одной или более трубками,

содержащими катализатор реформинга. Внешнюю поверхность трубок трубчатого реактора используют для охлаждения горячего газа, полученного на стадии (а). При этом поверхность таких трубок выполнена из металлического сплава, содержащего 0-20 мас.% железа, 1-5 мас.% кремния, 0-5 мас.% алюминия, 20-50 мас.% хрома и, по меньшей мере, 35 мас.% никеля. Изобретение позволяет уменьшить коксообразование и эрозию внешней поверхности реакторных трубок. 10 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2004115633/15, 22.10.2002**

(24) Effective date for property rights: **22.10.2002**

(30) Priority:
22.10.2001 EP 01204009.3

(43) Application published: **27.05.2005**

(45) Date of publication: **10.06.2007 Bull. 16**

(85) Commencement of national phase: **24.05.2004**

(86) PCT application:
EP 02/11804 (22.10.2002)

(87) PCT publication:
WO 03/036166 (01.05.2003)

Mail address:
**103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", N.N.Vysotskoj**

(72) Inventor(s):
**VAN DONGEN Frantsiskus Gerardus (NL),
DE GRAAF Uinnifred (NL),
TIO Tkhian Khoj (NL),
VOL'FERT Antonij (NL)**

(73) Proprietor(s):
**ShELL INTERNEhShNL RISERCh MAATSKhAPPIJ
B.V. (NL)**

(54) **METHOD OF PRODUCTION OF GAS CONTAINING HYDROGEN AND CARBON OXIDE**

(57) Abstract:

FIELD: production of gas mixture containing hydrogen and carbon oxide from hydrocarbon raw material.

SUBSTANCE: proposed method includes the following stages: (a) partial oxidation of part of raw material for obtaining the first gaseous mixture from hydrogen and carbon oxide; (b) catalytic vapor reforming of part of gaseous raw material in convective vapor reforming furnace provided with tubular reactor with one or more

tubes containing reforming catalyst. Outer surface of tubular reactor tubes is used for cooling the hot gas obtained at stage (a). Surface of these tubes is made from metal alloy containing 0-20 mass-% of iron, 1-5 mass-% of silicon, 0-5 mass-% of aluminum, 20-50 mass-% of chromium and at least 35 mass-% of nickel.

EFFECT: reduction of coke formation and erosion of outer surfaces of reactor tubes.

11 cl

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу получения газовой смеси, содержащей водород и оксид углерода, из газообразного углеводородного сырья, в результате парциального окисления части газообразного сырья с получением первого смешанного продукта и эндотермической реакции другой части газообразного сырья с паром и/или диоксидом углерода, которую осуществляют в трубчатом реакторе с неподвижным слоем катализатора с целью получения второго смешанного продукта, причем температуру первого смешанного продукта понижают в результате контакта указанного газа с внешней поверхностью трубчатого реактора.

Предшествующий уровень техники

Такой способ описан в заявке EP-A-168892, поданной авторами настоящего изобретения в 1986 г. В соответствии с указанной публикацией эндотермическую реакцию предпочтительно проводить в неподвижном слое, размещенном, по меньшей мере, в одной трубке, температуру которой поддерживают в интервале 800-950°C, направляя, по меньшей мере, часть горячего газообразного продукта со стадии парциального окисления по трубке (трубкам). Согласно публикации в результате совместного парциального окисления и эндотермического получения синтез-газа обеспечиваются улучшенный выход синтез-газа, повышенное соотношение H_2/CO , уменьшается расход кислорода на 1 м^3 полученного продукта синтеза газа и понижаются капитальные затраты на установку для получения смесей, содержащих CO и H_2 . Пример способа, в том виде как он описан в EP-A-168892, приведен в EP-A-326662.

В EP-A-171786 описывается способ, аналогичный способу EP-A-168892. Различие между ними состоит в том, что газообразный продукт, имеющий повышенную температуру, получают не парциальным окислением природного газа, а в традиционной печи реформинга, камеры сгорания которой обеспечивают подвод требуемого тепла. После этого первый газообразный продукт охлаждают в так называемой Enhanced Heat Transfer Reformer (EHTR) (реформинг-печи с улучшенной теплопередачей), направляя этот газ вдоль внешней поверхности трубчатых каналов EHTR. На EHTR реактора и аналогичные устройства обычно ссылаются, как на Convective Steam Reformer [конвективная паровая реформинг-печь] (CRS). Такие трубы содержат неподвижный слой катализатора для проведения эндотермической реакции реформинга с использованием второй части природного газообразного сырья. В соответствии с этим изобретением смесь оксида углерода и водорода, полученная в трубках, может рассматриваться, как второй газообразный продукт. Газообразный продукт, полученный в традиционной реформинг-печи, содержит примерно 33% пара.

В US-B-6224789 раскрывается способ, аналогичный описанному выше, за исключением того, что газообразный продукт с повышенной температурой получают из природного газа в, так называемом, Autothermal Reformer [автотермическая реформинг-печь] (ATR) в присутствии Ni-содержащего катализатора и пара. После этого горячий газообразный продукт приводится в контакт с внешней поверхностью трубок реактора типа EHTR.

Трубки конвективной паровой реформинг-печи (Convective Steam Reformer) обычно изготавливают из металлических сплавов, содержащих значительное количество железа. Железосодержащие сплавы являются предпочтительным материалом, что связано с их механической прочностью при относительно низкой стоимости. Кроме этого, использование таких сплавов позволяет изготавливать сложные трубчатые структуры для таких аппаратов. Недостатком рассмотренных аппаратов является то, что в ходе эксплуатации на внешних поверхностях трубок образуется кокс за счет превращения части оксида углерода в углерод и диоксид углерода. Кроме этого, часть поверхности подвергается эрозии, в конечном счете, приводящей к неприемлемо низкой механической целостности трубок. Указанные эффекты проявляются особенно заметно при количестве пара в горячем газе менее 50 об.%. Такой горячий газ, содержащий CO и H_2 , образуется, например, при парциальном окислении природного газа, газа нефтеперерабатывающего завода, метана и т.п. в отсутствии добавленного пара, как это описывается в WO-A-9639354. Таким

образом, если предполагается одновременное проведение парциального окисления и реформинга, как предлагается, например, в EP-A-168892 или в EP-A-326662, то необходимо разработать усовершенствованный способ осуществления такого процесса.

Цель настоящего изобретения заключается в разработке способа, обладающего преимуществами над способами EP-A-168892 или EP-A-326662, состоящими в меньшем коксообразовании или его исключении, и/или меньшей эрозии внешней поверхности реакторных трубок.

Поставленная цель может быть достигнута при использовании следующего способа. Такой способ, предназначенный для получения газа, содержащего водород и оксид углерода из газообразного углеводородного сырья, включает следующие стадии:

(а) парциальное окисление части сырья с получением первой газообразной смеси из водорода и оксида углерода и

(b) каталитический паровой реформинг части газообразного сырья в конвективной паровой реформинг-печи (Convective Steam Reformer), включающей трубчатый реактор, снабженный одной или более трубками, содержащими катализатор реформинга, отличающийся тем, что внешняя поверхность трубок трубчатого реактора используется для охлаждения горячего газа, полученного на стадии (а), а также тем, что внешняя поверхность таких трубок выполнена из металлического сплава, содержащего 0-20 мас.% железа и 1-5 мас.% кремния.

Авторы изобретения установили, что при использовании поверхности из металлического сплава с низким содержанием железа, наблюдаются меньшая эрозия и пониженное коксообразование на внешней поверхности реакторных трубок CSR. Появляется возможность комбинации парциального окисления природного газа, осуществляемого в отсутствие (значительного количества) пара в качестве регулирующего газа, т.е.

образование горячего газа с содержанием пара менее 50 об.% и, более предпочтительно, менее 15 об.% с CSR процессом. Дополнительным преимуществом комбинации частичного окисления с CSR процессом служит тот факт, что горячий газ, образующийся в результате парциального окисления, имеет более высокую температуру, чем горячий газ, образующийся при использовании традиционного реформинг-аппарата. Такая организация процесса позволяет перерабатывать с помощью CSR относительно большее количество природного газа и/или проводить процесс с более высокой конверсией указанного газа за счет более высокой температуры на выходе из секции каталитического парового реформинга CSR аппарата. Предпочтительное массовое соотношение между количеством природного газа, перерабатываемого на стадии (а) и на стадии (b), составляет 0,5-3.

Другое преимущество состоит в том, что может быть достигнуто более низкое соотношение между водородом и оксидом углерода, чем в способе, раскрытом в US-A-4919844, что особенно благоприятно при использовании такого газа в качестве сырья для процесса синтеза Фишера-Тропша, процесса синтеза метанола или процесса синтеза ДМЭ. Предпочтительное молярное соотношение H_2/CO в синтез-газе, полученном в с помощью описанного выше объединенного процесса, составляет 1,9-2,3.

Парциальное окисление на стадии (а) может проводиться в соответствии с хорошо известными принципами, например, описанными для процесса газификации Shell (Shell Gasification Process) в Oil and Gas Journal, September 6, 1971, pp. 85-90. Примеры способов парциального окисления приведены в публикациях EP-A-291111, WO-A-9722547, WO-A-9639354 и WO-A-9603345. В этих процессах сырье приводится в контакт с таким кислородсодержащим газом, как воздух, чистый кислород или их смеси, в условиях парциального окисления. Контактное взаимодействие предпочтительно проводить в камере сгорания, находящейся в реакторном сосуде. Парциальное окисление предпочтительно проводить в отсутствие значительных количеств добавленного пара, и, предпочтительно в отсутствие добавленного пара в качестве газа, замедляющего реакцию. Газообразное сырье может представлять собой, например, природный газ, газ нефтеперерабатывающего завода, ассоциированный природный газ или (угольный пластовой) метан и т.п.

Предпочтительная температура газообразного продукта со стадии (а) составляет 1100-

1500°C, а молярное соотношение H_2/CO имеет значение в интервале 1,5-2,6, предпочтительно, 1,6-2,2.

Стадию (b) можно осуществлять с помощью хорошо известных способов парового реформинга, в которых пар и газообразное углеводородное сырье приводятся в контакт с

5 подходящим катализатором реформинга в CSR реакторе. Примеры соответствующих способов приведены в цитированных выше US-B1-6224789 и EP-A-171786.

Предпочтительное молярное соотношение между количеством пара и углерода (как и углеводородом и CO) составляет 0-2,5, более предпочтительно 0,5-1. Также

10 предпочтительно, чтобы сырье содержало такое количество CO_2 , которое обеспечивает молярное соотношение между CO_2 и углеродом (как и углеводородом и CO) в интервале 0,5-2. Предпочтительная температура газообразного продукта со стадии (b) составляет 600-1000°C, при молярном соотношении H_2/CO в интервале 0,5-2,5.

Газообразное сырье для стадий (a) и (b) также может содержать рециклированные фракции, включающие углеводороды и диоксид углерода, которые могут образовываться в

15 цитированных выше последующих процессах, например, в синтезе Фишера-Тропша, в которых в качестве сырья используется CO/H_2 содержащий газ.

Настоящее изобретение также относится к CSR реактору, содержащему трубки с внешней поверхностью из металлического сплава и подложкой из металлического сплава в качестве внутренней части.

20 Предпочтительно, чтобы температура газа, содержащего оксид углерода и водород, понижалась на стадии (b) от 1000-1500 до 300-750°C. Предпочтительно, чтобы температура поверхности сплава на стадии (b) была ниже 1100°C.

Смесь, содержащую оксид углерода, полученную на стадии (b), можно непосредственно

25 объединять с газообразным продуктом, полученным на стадии (a). Как показано в US-A-4919844, такая операция может осуществляться в CSR реакторе. Газообразный продукт, полученный на стадии (b), также может подаваться на стадию (a) таким образом, что объединенная смесь может использоваться для охлаждения трубок CSR реактора на стадии (b).

Таким образом, настоящее изобретение относится к способу снижения температуры

30 газа, содержащего водород и оксид углерода, полученного в процессе парциального окисления, в результате контактирования такого газа с поверхностью из металлического сплава, температура которой ниже температуры газа, причем поверхность из металлического сплава содержит железо в количестве 0-20 мас.%, предпочтительно, 0-7% масс. Кроме этого, поверхность из сплава содержит 0-5 мас.% алюминия,

35 предпочтительно, 0-5 мас.% кремния, предпочтительно 20-50 мас.% хрома и, предпочтительно, по меньшей мере, 35 мас.% никеля. Предпочтительное содержание никеля составляет остаток до 100% по балансу. Поверхность из металлического сплава, предпочтительно, находится на подложке из металлического сплава с лучшими механическими свойствами, чем указанный поверхностный слой.

40 Как было установлено, полезно, чтобы поверхность из металлического сплава содержала, по меньшей мере, некоторое количество алюминия и/или кремния в том случае, когда концентрация пара в горячем газе ниже 50 об.%, предпочтительно, ниже 30 об.%, и, более предпочтительно, ниже 15 об.%. Предпочтительно, чтобы при таком низком содержании пара указанный слой из сплава содержал 1-5 мас.% алюминия и 1-5 мас.%

45 кремния. Образующиеся в результате слои из оксида алюминия и оксида кремния обеспечивают улучшенную защиту против закоксовывания и эрозии в случае усиления восстановительных свойств среды при такой низкой концентрации пара. После алюминия и кремния к металлическому сплаву желательно добавлять небольшие количества титана и/или REM (реакционноспособные элементы). Примерами REM могут служить Y_2O_3 ,

50 La_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 и HfO_2 . Общее количество таких дополнительных соединений составляет 0-2 мас.%.

Слой носителя из металлического сплава может представлять собой любой металлический сплав с требуемой механической прочностью для конкретного применения.

Обычно такие металлические сплавы содержат большее количество железа, чем поверхностный слой, например, более 7 мас.% и даже до 98 мас.%. Другими подходящими металлами, которые могут присутствовать в таком металлическом сплаве, являются хром, никель и молибден. Примерами подходящих слоев носителя из металлического сплава могут служить нержавеющие стали, аустенитные нержавеющие стали, например материалы серии AISI 300 (например, 304, 310, 316), обычно содержащие Cr в количестве 18-25% и Ni в количестве 8-22%, отливочные материалы, например такие, как НК-40, НР-40 и НР-модифицированные сплавы на основе никеля, например, Inconel 600, Inconel 601, Inconel 690 и Inconel 800, а также ферритные нержавеющие стали, представляющие собой сплавы на основе Fe с низким содержанием никеля, например, менее 2 мас.% и содержанием Cr около 12 мас.%.

Два рассматриваемых слоя из металлического сплава могут быть получены методами, известными специалисту в данной области техники. Предпочтительный композит из металлического сплава получают с помощью метода сборочной сварки, в результате которого образуется скрепленная сварочными швами многослойная металлическая поверхность. Такой способ является предпочтительным, поскольку позволяет изготавливать сложные трубчатые структуры, используемые в CSR реакторе с поверхностью из металлического сплава в соответствии с настоящим изобретением. Такой способ характеризуется тем, что желаемый металлический сплав, предназначенный для использования в качестве поверхностного слоя, вначале подвергают измельчению методом газового распыления с получением порошка указанного сплава. Предпочтительно, чтобы указанный порошок практически не содержал железа. Далее слой из такого металлического сплава наносят на сплав-носитель, используя метод сборной сварки для сваривания указанного порошка способом плазменной порошковой сварки. После механической обработки металла сварочного шва получают гладкую поверхность из металлического сплава. Толщина поверхностного слоя из металлического сплава может составлять 1-5 мм, предпочтительно 1-3 мм. Было установлено, что слой из металлического сплава может содержать железо даже в том случае, когда исходный порошок не содержит железа. Это происходит на стадии сварки за счет миграции железа из слоя носителя на поверхностный слой. Следует предпринимать соответствующие меры, чтобы так ограничить миграцию железа в поверхностный слой, чтобы его содержание в поверхностном слое было ниже 20 мас.%, предпочтительно ниже 7 мас.%. Эффект миграции железа может ограничиваться в результате использования слоя-носителя с низким содержанием железа, увеличения толщины слоя и/или нанесением слоя в несколько стадий. Предпочтительный способ осуществления такой сборочной сварки описан в EP-A-1043084 и на эту публикацию ссылаются в настоящем описании. В цитированной публикации раскрывается способ получения устойчивых к закоксовыванию трубок для печи-реактора, предназначенной для процесса парового крекинга, целью которого является получение низших олефинов, например этилена и пропилена.

Формула изобретения

1. Способ получения газа, содержащего водород и оксид углерода, из газообразного углеводородного сырья, включающий следующие стадии:

а) парциальное окисление части сырья с получением первой газообразной смеси из водорода и оксида углерода и

(b) каталитический паровой риформинг части газообразного сырья в конвективной паровой риформинг печи, включающей трубчатый реактор, снабженный одной или более трубками, содержащими катализатор риформинга, отличающийся тем, что внешняя поверхность трубок трубчатого реактора используется для охлаждения горячего газа, полученного на стадии (a), и внешняя поверхность таких трубок выполнена из металлического сплава, содержащего 0-20 мас.% железа, 1-5 мас.% кремния, 0-5 мас.% алюминия, 20-50 мас.% хрома и, по меньшей мере, 35 мас.% никеля.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что поверхность металлического сплава

поддерживается слоем носителя из металлического сплава, имеющего лучшие механические свойства, чем указанная поверхность металлического сплава.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержание хрома составляет более 30 мас.%.
4. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что поверхность металлического сплава

5 содержит 1-5 мас.% алюминия.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что поверхность металлического сплава содержит 0-2 мас.% титана и/или реакционно-способные элементы.

6. Способ по п.2, отличающийся тем, что слой носителя из металлического сплава содержит 7-98 мас.% железа.

10 7. Способ по п.2, отличающийся тем, что поверхностный слой из сплава наносят на поддерживающий слой из металлического сплава методом сборочной сварки.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что температуру водородсодержащего газа со стадии (а) понижают от 1000-1500 до 300-750°C на стадии (b).

15 9. Способ по п.1, отличающийся тем, что молярное отношение водорода к СО в горячем газе стадии (а) имеет значение в интервале 1,5-2,5.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что горячий газ, используемый на стадии (b), содержит менее 15 об.% пара.

20 11. Способ по п.1, отличающийся тем, что газообразное сырье на стадии (b) содержит газообразный водород, пар и диоксид углерода, причем молярное отношение между количеством пара и углеродом составляет 0,5-1, а молярное отношение между СО₂ и углеродом составляет 0,5-2.

25

30

35

40

45

50