



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2006133682/05, 20.09.2006**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.09.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
21.09.2005 FR 05 09668(43) Дата публикации заявки: **27.03.2008** Бюл. № 9(45) Опубликовано: **10.06.2011** Бюл. № 16(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 4714593 A, 22.12.1987. SU 1713420 A3, 15.02.1992. RU 2053957 C1, 10.02.1996. RU 2220901 C2, 10.01.2004. DE 3345088 A1, 13.06.1985. FR 1490005 A, 28.07.1967. WO 2004083115 A2, 30.09.2004. WO 0202220 A1, 10.01.2002. WO 03070629 A1, 28.08.2003.**

Адрес для переписки:

**129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной**

(72) Автор(ы):

**РОЖЕЙ Александр (FR),
БЕРТОЛЭН Стефан (FR),
ЖИРУДЬЕР Фабрис (FR),
ЛЕНГЛЕ Эрик (FR)**

(73) Патентообладатель(и):

ЭНСТИТЮ ФРАНСЭ ДЮ ПЕТРОЛЬ (FR)**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА ПУТЕМ КОНВЕРСИИ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ В РЕАКТОРЕ-ТЕПЛООБМЕННИКЕ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химии. Синтез-газа получают из общей загрузки, содержащей углеводороды и возможно рециркулируемые соединения. Общая загрузка содержит первую загрузку, вторую загрузку и третью загрузку. Поток, содержащий первую загрузку с добавлением водяного пара, подвергают конверсии с водяным паром для получения по меньшей мере одной фракции синтез-газа в по меньшей мере одном мультитрубочатом реакторе-теплообменнике, имеющем множество реакционных труб, содержащих катализатор, и камеру, в которой находятся эти трубы. Первая загрузка с добавлением водяного пара циркулирует внутри множества труб в одном направлении.

Реакционные трубы нагревают путем циркуляции в камере текущего теплоносителя снаружи по отношению к трубам, локально в режиме перекрестного потока, но в целом в режиме противотока всей первой загрузки, в котором текущий теплоноситель содержит по меньшей мере первый поток газа частичного или полного горения второй загрузки, который подвергают циркуляции в реакторе-теплообменнике для нагревания реакционных труб, который затем смешивают в по меньшей мере одной дополнительной зоне горения внутри камеры с по меньшей мере частью третьей загрузки и газом, содержащим кислород, чтобы повысить температуру указанного первого потока. Полученный таким образом поток смеси циркулирует в

реакторе-теплообменнике для
дополнительного нагрева реакционных
труб до выхода из реактора-теплообменника.
Синтез-газ получают из потока первой

загрузки и возможно части или всего потока
текущего теплоносителя. Изобретение
позволяет повысить экономичность процесса. 2
н. и 10 з.п. ф-лы, 6 ил., 1 табл.

RU 2 4 2 0 4 5 0 C 2

RU 2 4 2 0 4 5 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2006133682/05, 20.09.2006**(24) Effective date for property rights:
20.09.2006

Priority:

(30) Priority:
21.09.2005 FR 05 09668(43) Application published: **27.03.2008 Bull. 9**(45) Date of publication: **10.06.2011 Bull. 16**

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**ROZhEJ Aleksandr (FR),
BERTOLEhN Stefan (FR),
ZhIRUD'ER Fabris (FR),
LENGLE Ehrik (FR)**

(73) Proprietor(s):

EhNSTITJu FRANSEh DJu PETROL' (FR)

(54) METHOD OF PRODUCING SYNTHESIS GAS IN HEAT EXCHANGER REACTOR BY CONVERSION WITH STEAM

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention relates to chemistry. Synthesis gas is produced from common charge containing hydrocarbons and, possibly, recirculated compounds. Common charge comprises first, second and third charges. Flow with first charge with addition of steam is subjected to conversion with steam to produce, at least, one synthesis gas fraction in, at least, one multi-tube heat exchange reactor with multiple tubes accommodating catalyst and chamber wherein said tubes are enclosed. First charge with steam addition circulates in multiple tubes in one direction. Reaction tubes are heated by circulation of fluid heat carrier outside said tubes,

but, mostly, in first charge countercurrent conditions wherein fluid heat carrier contains, at least, first gas flow from partial or complete combustion of first charge subjected to circulation in aforesaid reactor for heating of reaction tubes, which then is mixed in, at least, one additional charge inside the chamber with, at least, a part of third charge and gas to up the temperature of said first flow. Mix flow thus produced circulates in heat exchange reactor for extra heating of reaction tubes till release from said reactor. Synthesis gas is produced from first load flow and, possibly, from part or all flow of fluid heat carrier.

EFFECT: higher process efficiency.

14 cl, 6 dwg, 1 tbl, 1 ex

Область изобретения

Объектом изобретения является получение синтез-газа из природного газа или легких углеводородов: метана, этана, пропана, бутана, углеводородов, содержащих менее 10 атомов углерода, а также их смесей.

Синтез-газ представляет собой смесь, содержащую главным образом (после удаления воды) водород, монооксид углерода и диоксид углерода. Он часто содержит малые количества остаточных углеводородов, обычно метана.

Синтез-газ может применяться для получения водорода. Его также можно использовать для получения жидких соединений путем химического превращения, например, кислородосодержащих соединений (метанола, простого диметилэфира ...) или углеводородов, в частности олефиновых или парафиновых.

Уровень техники

Известно множество способов получения синтез-газа, в частности способ конверсии с водяным паром (наиболее часто применяемый способ), частичное окисление и автотермический способ.

Конверсия с водяным паром (известная под аббревиатурой SMR, которая происходит от английского "steam methane reforming", что означает "конверсия метана с водяным паром") заключается в том, что вводят во взаимодействие загрузку на катализаторе в присутствии водяного пара для получения синтез-газа, который содержит главным образом (кроме водяного пара) смесь оксида углерода и водорода. Эта операция является эндотермической. Обычно ее проводят путем циркуляции загрузки в присутствии водяного пара в трубах, заполненных катализатором (обычно катализатором, содержащим, например, от 6 до 25 мас.% никеля, нанесенного на носитель, содержащий главным образом оксид алюминия или смесь оксида алюминия и одного или нескольких других огнеупорных соединений). Обычно трубы нагревают излучением в трубчатых печах. Наиболее высокие температуры пламени должны находиться на достаточном расстоянии от труб, чтобы не происходило чрезмерного перегрева, и поэтому используемые печи являются крупногабаритными и дорогостоящими.

Уже предлагалось проводить конверсию с водяным паром в реакторе-теплообменнике (это означает, что тепло передается главным образом путем конвекции, а не путем излучения, как в печи), при этом реакционную среду подвергают непрямому нагреву дымовыми газами при очень высокой температуре.

Использование высокотемпературных дымовых газов в теплообменнике оказалось, тем не менее, трудным.

Частичное окисление (известное под аббревиатурой POX, которая происходит от английского "partial oxydation", что означает частичное окисление) заключается в образовании путем горения в условиях стехиометрического недостатка высокотемпературной смеси, обычно от 1000 до 1600°C, углеводородов и воздуха или кислорода для окисления углеводородов и получения синтез-газа. В этом способе используют значительные количества кислорода, если нельзя использовать воздух (если нужно получить синтез-газ без азота).

При автотермическом способе проводят частичное окисление, непосредственно после которого осуществляют каталитическую конверсию с водяным паром в адиабатическом режиме при высокой температуре, например в интервале температур на выходе от 900 до 1000°C. Этот способ представляет собой последовательную комбинацию двух предыдущих способов. Он потребляет меньше кислорода, чем способ POX, но требует наличия каталитического слоя.

Задача настоящего изобретения заключается в получении синтез-газа из легких углеводородов в гораздо более компактной установке, чем традиционная установка для конверсии с водяным паром (содержащая печь), обычно со значительно меньшим потреблением кислорода, чем в способах РОХ и автотермическом, даже совсем без кислорода, и с ограничением используемых средств горения. Таким образом, способ согласно изобретению является очень эффективным с энергетической точки зрения, при этом используется установка меньших размеров и стоимость является ограниченной.

Изобретение позволяет также понизить самые высокие температуры, сохраняя энергетическую эффективность на высоком уровне. Это позволяет повысить надежность и продолжительность срока службы установки.

Краткое описание изобретения

Для достижения указанных задач в способе согласно изобретению используют преимущественно текучий теплоноситель HF для осуществления теплопередачи, необходимой для эндотермических реакций конверсии с водяным паром.

Один из наиболее важных аспектов этого способа заключается в использовании в реакторе-теплообменнике R, в котором происходит конверсия с водяным паром, текучего теплоносителя HF, полученного путем ступенчатого горения, позволяющего многократно осуществлять передачу тепла реакционной среде конверсии с водяным паром с одним или несколькими промежуточными операциями горения с тем, чтобы поднять температуру указанного текучего теплоносителя HF. Таким образом, благодаря многократным операциям нагрева используют меньший объем газа для передачи данного количества тепла. В результате получают выигрыш в энергетическом плане. К тому же установка является существенно более компактной, чем традиционная установка для проведения конверсии с водяным паром в печи. Многократные операции нагрева (горения) HF позволяют также ограничивать максимальные используемые температуры и, следовательно, продлевать срок службы установки.

Было также обнаружено в соответствии с отличительным вариантом способа согласно изобретению, что можно осуществлять ступенчатое горение в более компактной и экономичной установке в компактном реакторе-теплообменнике при условии, что на уровне труб для конверсии с водяным паром не будет пламени, высоких температур которого следует избегать, т.к. они могут привести к порче или разрушению этих труб.

Таким образом, изобретение обеспечивает также осуществление конверсии с водяным паром в реакторе-теплообменнике R путем проведения на уровне текучего теплоносителя реакции горения без пламени внутри камеры реактора-теплообменника R по крайней мере на уровне труб для конверсии с водяным паром.

Подробное описание изобретения

Указанные ниже обозначения соответствуют тем, которые используют далее для описания прилагаемых чертежей. Далее в тексте выражения «частичное горение» и «частичное окисление» или РОХ используются в одном и том же значении. Горение может означать полное или частичное горение.

Изобретение относится к способу получения синтез-газа SG из общей загрузки F, содержащей углеводороды и возможно рециркулируемые соединения, при этом F содержит первую загрузку F1, вторую загрузку F2 и третью загрузку F3, в ходе которого:

поток, содержащий первую загрузку F1 с добавлением водяного пара, подвергают

конверсии с водяным паром для получения по меньшей мере одной фракции синтез-газа SG в по меньшей мере одном мультитрубчатом реакторе-теплообменнике R, имеющем множество реакционных труб (38), содержащих катализатор конверсии с водяным паром, и паровую камеру, в которой находятся эти трубы;

указанные реакционные трубы (38) нагревают главным образом посредством конвекции путем циркуляции в указанной паровой камере текучего теплоносителя HF снаружи по отношению к трубам, в котором HF содержит по меньшей мере первый поток газа частичного или полного горения второй загрузки F2, который циркулирует в реакторе-теплообменнике R для нагревания реакционных труб, который затем смешивают в по меньшей мере одной дополнительной зоне горения (32, 34, 42, 44) с по меньшей мере частью третьей загрузки F3 и газом, содержащим кислород, чтобы повысить температуру указанного первого потока, затем поток полученной таким образом смеси циркулирует в реакторе-теплообменнике R для дополнительного нагрева реакционных труб (38) до выхода из этого реактора-теплообменника;

получают синтез-газ SG из потока после конверсии с водяным паром F1 и возможно части или всего HF.

Загрузки F1, F2 и F3 могут быть разными, газообразными и/или жидкими. Они могут иметь одинаковый или разный состав. Тем не менее, наиболее часто загрузки F1, F2 и F3 представляют собой углеводороды, главным образом, газообразные под давлением 2 МПа и при температуре 20°C. Обычно F1, F2 и F3 имеют одинаковый состав и происходят из природного или очищенного газа или из газообразной смеси, главным образом состоящей из (в молярных %) углеводородов, содержащих менее 5 атомов углерода.

Согласно изобретению термин "загрузка" означает как углеводородную загрузку, так и поток, рециркулируемый из углеводородной загрузки. Так F2 и/или F3 могут также содержать или состоять из рециркулируемого потока, в частности потока, содержащего фракцию, отделенную ниже, такую как фракция SG, отделенную адсорбцией и десорбцией при балансировке давления для получения водорода (обычно продувочный газ адсорбции, называемый PSA). Таким образом можно, в частности, использовать для F2 и/или F3 продувочный газ, содержащий CO и остаточный метан и в частых случаях CO₂. Как вариант, можно использовать для F2 и/или F3 по существу чистый водород, в частности фракцию водорода, полученного при использовании SG для получения водорода.

Обычно можно использовать одну, или две, или три, даже от 4 до 8 дополнительных зон горения. Предпочтительно используют от 1 до 4 дополнительные зоны горения и более предпочтительно 2 или 3 дополнительные зоны горения. Такое ступенчатое горение обеспечивает передачу значительного количества тепла путем приращения температуры с промежуточными охлаждениями (теплопередача для конверсии с водяным паром), без достижения чрезвычайно высоких температур, которые могли бы быть получены при горении в одну стадию. И, наоборот, при ограничении максимальной температуры газа горения ступенчатое горение с одной или несколькими промежуточными теплопередачами позволяет передавать значительно большее количество тепла при данном объеме газа горения или идентичное количество тепла при меньшем объеме газа горения.

Эти зоны горения (первоначальная и/или одна или несколько дополнительных) могут быть внутренними и/или внешними по отношению к камере реактора-теплообменника R. Горение может быть частичным или полным с использованием в качестве горючего кислорода или воздуха, или воздуха, обогащенного кислородом.

Более конкретно в качестве текучего теплоносителя HF можно использовать поток частичного окисления углеводородов кислородом, обычно под давлением от 0,5 до 12 МПа, по существу не содержащий азота и предпочтительно содержащий водяной пар. Эта жидкость HF, находящаяся под высоким давлением и содержащая водород, обладает хорошими свойствами текучего теплоносителя (высокий коэффициент теплообмена).

Также в качестве текучего теплоносителя HF часто используют газ полного горения углеводородов на воздухе, обычно под давлением от 0,4 до 4 МПа.

В соответствии с первым вариантом, характерным для изобретения, одна или несколько дополнительных зон горения расположены внутри паровой камеры реактора-теплообменника R. Первичная зона горения может также являться внутренней зоной реактора-теплообменника.

Обычно дополнительная зона горения является зоной, не содержащей реакционных труб и по существу совмещенной с внутренней стенкой камеры реактора-теплообменника R.

В соответствии с этим первым вариантом, характерным для изобретения, очень предпочтительно избегать контакта пламени с реакционными трубами.

В соответствии с первым вариантом горения это можно осуществить путем ограничения присутствия пламени в одной или нескольких зонах горения, которые не содержат реакционных труб, в частности, совмещенных с внутренней стенкой паровой камеры реактора-теплообменника R. Более конкретно можно использовать одну или несколько плоскопламенных или короткопламенных горелок известного типа и/или множество горелок малого размера, пламя которых меньше.

В соответствии с другим вариантом осуществления горения в точку, расположенную внутри паровой камеры реактора-теплообменника, впрыскивают по меньшей мере часть F3 и газ, содержащий кислород (например, воздух или O₂), в условиях турбулентности и/или рециркуляции, достаточных для получения зоны горения в гомогенном режиме в реакторе-теплообменнике R.

Для получения наиболее возможно гомогенных условий горения можно осуществлять процесс при относительно умеренных температурах (например, с конечной температурой ниже 1200°C, даже 1150°C, например от 1000°C до 1180°C), облегчая гомогенное горение (без пламени). Интервал адекватных для такого режима гомогенного горения условий (концентрации и температуры) можно определить с точностью путем моделирования горения и/или путем опытных испытаний, изменяя рециркуляцию газа и турбулентность. Действительно, гомогенному горению способствует высокая турбулентность смеси реактивов и их рециркуляция. Горение в гомогенном режиме предпочтительно используют в непосредственной близости от труб для конверсии с водяным паром и осуществляют непосредственную передачу тепла от горения трубам. Горение в гомогенном режиме можно таким образом осуществлять на уровне труб для конверсии с водяным паром, т.к. оно не дает высоких температур, которые могут их повредить. Таким образом становится возможным достичь более однородных температур в реакторе-теплообменнике, что позволяет оптимизировать теплопередачу, уменьшить количество дополнительных зон горения и/или ограничить максимальную эффективную локальную температуру текучей среды HF, что является благоприятным с точки зрения продолжительности срока службы оборудования.

В соответствии с третьим вариантом горения в точку, расположенную внутри паровой камеры реактора-теплообменника, впрыскивают по меньшей мере часть F3 и

газ, содержащий кислород, перед зоной каталитического горения в условиях, при которых температура полученной смеси ниже температуры, при которой горение происходит с пламенем.

Каталитическое горение является технологией, хорошо известной в области горения, и может осуществляться с использованием различных катализаторов. Например, можно сослаться на патенты или патентные заявки US 20050081443, US 5980843, US 5405260, EP 0689870 B1, EP 0712661 B1.

Зоны первичной и конечной температур, обеспечивающие осуществление каталитического горения в оптимальных условиях, можно определить опытным путем для данного катализатора. Предпочтительные первичные температуры смеси (до горения) составляют менее 900°C, часто от 800 до 880°C. Предпочтительные конечные температуры (после горения) ниже 1000°C, часто составляют от 800°C до 980°C. Также можно преимущественно ограничить каталитическое горение в наименее горячей части реактора-теплообменника R. Так, если поток, содержащий первую загрузку F1 с добавлением водяного пара, входит с одного торца реактора теплообменника, зона каталитического горения обычно находится в первой половине реактора-теплообменника относительно этого торца.

В соответствии со вторым вариантом осуществления способа по изобретению одна или несколько дополнительных зон горения (42, 44) и/или зона первичного горения могут находиться снаружи от камеры (37) реактора-теплообменника R. В этом варианте размеры менее компактны, но габариты горелок и зон горения являются стандартными.

Можно также комбинировать одну или две внешние зоны горения (например, первичную зону) и одну или две или несколько внутренних зон горения.

Циркуляцию текучего теплоносителя HF можно осуществлять разными способами.

Наиболее часто поток, содержащий первую загрузку F1 с добавлением водяного пара, циркулирует в реакторе-теплообменнике главным образом в одном направлении, и текучий теплоноситель HF циркулирует по меньшей мере полностью в режиме противотока по отношению к F1 (т.е. или в виде чистого противотока, при этом HF циркулирует параллельно трубам, или локально в виде перекрестного потока, но в целом в виде противотока).

Однако прямоточная циркуляция является возможной. В этом случае, если поток, содержащий первую загрузку F1 с добавлением водяного пара, циркулирует в реакторе-теплообменнике главным образом в одном направлении, текучий теплоноситель HF циркулирует по меньшей мере полностью в прямоточном режиме по отношению к F1 (чистый или общий прямоток).

Соответствующие величины давления P1 и P2 вытекающих потоков после конверсии с водяным паром, обозначаемых SG1, и HF на выходе из реактора-теплообменника обычно являются следующими:

$0,8 \text{ МПа} < P1 < 12 \text{ МПа}$, предпочтительно $1,5 \text{ МПа} < P1 < 5 \text{ МПа}$ и более предпочтительно $1,8 \text{ МПа} < P1 < 4,5 \text{ МПа}$;

$0,4 \text{ МПа} < P2 < 12 \text{ МПа}$, предпочтительно $0,4 \text{ МПа} < P2 < 5 \text{ МПа}$ и более предпочтительно $0,8 \text{ МПа} < P2 < 4,5 \text{ МПа}$;

Относительно высокое давление HF обеспечивает более высокие свойства теплопередачи.

В целом на выходе из реактора-теплообменника R текучий теплоноситель HF обычно при относительно высокой температуре, например порядка 1000°C, передает тепло потоку, содержащему первую загрузку F1 с добавлением водяного пара, для

предварительной частичной конверсии с водяным паром загрузки F1 в другом реакторе-теплообменнике, который далее будет обозначен (2b), непосредственно перед входом F1 в главный реактор-теплообменник R. Эту предварительную конверсию с водяным паром обычно проводят способом, подобным основной конверсии с водяным паром, в реакторе-теплообменнике (2b) с реакционными трубами, содержащем катализатор конверсии с водяным паром, и обычно осуществляют при температурах, которые на 100°C-200°C ниже, чем температуры основной конверсии с водяным паром в реакторе-теплообменнике R.

На выходе из реактора-теплообменника (2b) текущий теплоноситель HF обычно передает остаточное тепло потоку, содержащему первую загрузку F1 с добавлением водяного пара в реакторе-теплообменнике (2a), расположенном непосредственно перед (2b) по отношению к F1. Таким образом, эффективно используют тепловой потенциал HF, который на выходе из R передает калории при относительно высокой температуре, необходимые для проведения конверсии с водяным паром в (2b), затем калории при относительно низкой температуре, необходимые для предварительного нагрева потока, содержащего первую загрузку F1 с добавлением водяного пара.

Поток, содержащий первую загрузку F1 с добавлением водяного пара, обычно предварительно нагревают до температуры от 500°C до 740°C и (предпочтительно от 580°C до 700°C) до его ввода в реактор-теплообменник R. Температура потока после конверсии с водяным паром SG1 на выходе из реактора-теплообменника R обычно составляет от 800°C до 950°C (и предпочтительно от 820°C до 900°C), и температура HF на выходе из реактора-теплообменника R обычно составляет от 850°C до 1150°C и предпочтительно от 900 до 1050°C.

Изобретение также относится к способу получения водорода из синтез-газа, содержащего синтез-газ SG, полученный способом, описанным выше в соответствии с любым из его вариантов.

Горючая часть текущего теплоносителя HF (или F2 и/или F3) может главным образом состоять из по существу чистой водородной фракции, полученной из SG.

F2 и/или F3 могут также содержать продувочный газ, полученный на стадии очистки путем адсорбции PSA (с балансировкой давления) потока, полученного из SG. Это позволяет преимущественно использовать этот продувочный газ.

Изобретение можно лучше понять при чтении описания прилагаемых фигур, в котором изобретение описано для случая, когда текущий теплоноситель HF является потоком частичного окисления газообразных углеводородов кислородом.

На фиг.1 изображена упрощенная схема осуществления способа согласно изобретению.

На фиг.2 изображена другая упрощенная схема осуществления способа согласно изобретению, на которой более подробно представлен реактор-теплообменник, содержащий внутренние зоны частичного окисления.

На фиг.3 изображен разрез реактора-теплообменника по фиг.2.

На фиг.4 изображена другая упрощенная схема осуществления способа согласно изобретению, на которой более подробно представлен реактор-теплообменник, содержащий внешние зоны частичного окисления.

На фиг.5a и 5b изображены упрощенные схемы осуществления способа согласно изобретению в установках, содержащих несколько реакторов-теплообменников.

Описание чертежей

Фиг.1

Загрузки F1, F2 и F3 имеют одинаковый состав и состоят из смеси по существу

очищенного газа, содержащего обычно более 80 молярных % метана и от 2 до 15% этана. Поток, содержащий первую загрузку F1 с добавлением водяного пара, имеет молярное отношение $H_2O/F1$, составляющее обычно от 1,8 до 3,5. Этот поток входит по линии 1 в теплообменник предварительного нагрева 2а, затем проходит через реактор-теплообменник 2b, в котором проводят предварительную конверсию с водяным паром при относительно умеренной температуре выхода, обычно от 650°C до 770°C, предпочтительно от 670°C до 740°C. Реактор-теплообменник 2b является мультитрубчатым теплообменником, трубы которого содержат катализатор конверсии с водяным паром, например один из катализаторов, описанных в примерах патента US 4906603. На выходе из реактора-теплообменника 2b поток, содержащий первую загрузку F1 с добавлением водяного пара, частично превращенный в синтез-газ, подается по линии 3 в главный реактор-теплообменник R, также являющийся мультитрубчатым, в котором находится катализатор конверсии с водяным паром, обычно того же типа, что и в реакторе-теплообменнике 2b. Этот поток затем распределяется по множеству реакционных труб 38, расположенных внутри камеры 37 реактора-теплообменника R, затем после проведения конверсии с водяным паром выходит из реактора-теплообменника R по линии 4, образуя первый синтез-газ SG1, и охлаждается в теплообменнике 2а в смеси со вторым синтез-газом SG2.

Загрузку F2 подают через вход для углеводородов 41а в камеру 40 частичного окисления, в которую, кроме того, подают кислород по линии 41b. В загрузку F2 и/или в подаваемый кислород обычно можно добавлять водяной пар (например, от 20 до 50 мол.% водяного пара) для снижения риска образования углерода (сажи). Температура на выходе из камеры 40 частичного окисления обычно составляет от 1100°C до 1250°C, предпочтительно от 1140°C до 1200°C. Регулировать эту температуру можно путем изменения молярного отношения $O_2/(углеводороды, содержащиеся в F2)$, часто составляющего от 0,48 до 0,85.

Текущий теплоноситель HF, полученный таким образом, входит в реактор-теплообменник R, где возможно может продолжаться беспламенное горение, и передает значительную часть тепла от частичного окисления реакционным трубам 38, обеспечивая проведение конверсии с водяным паром загрузки F1. В реактор-теплообменник R вводят фракцию F3 загрузки и кислород (при помощи средств, изображенных на фиг.2) для проведения ступенчатого горения в реакторе-теплообменнике R и передачи большого количества тепла трубам для конверсии с водяным паром. Поток HF выходит из реактора-теплообменника R по линии 27 с образованием второго синтез-газа SG2. Этот синтез-газ SG2, температура которого на выходе из реактора-теплообменника R еще остается высокой, например порядка 1000°C, подают в реактор-теплообменник 2b предварительной конверсии с водяным паром загрузки F1, где его используют в качестве текучего теплоносителя, затем выходит из 2b по линии 28, смешивается с синтез-газом SG1, циркулирующим по линии 4, затем смесь SG, полученную таким образом, охлаждают в теплообменнике 2а, откуда она выходит по линии 29. Синтез-газ SG можно затем подвергнуть дополнительным видам обработки, таким как более сильное охлаждение, превращение CO при помощи пара, химическое превращение и т.д. Благодаря 2а и 2b установка на фиг.1 рекуперировывает большое количество тепла, в частности, из наиболее горячего потока, выходящего из реактора-теплообменника R, т.е. SG2.

На фиг.2: реактор-теплообменник R на фиг.2 содержит 3 камеры или зоны частичного окисления, расположенные последовательно, так, что это ступенчатое частичное окисление обеспечивает более существенную передачу тепла трубам 38 для

конверсии с водяным паром и/или применение максимально более низких температур HF. Эти 3 зоны: 30 (первичная зона), 32 и 34 (дополнительные зоны), находятся внутри паровой камеры 37 реактора-теплообменника R. В эти зоны 30, 32 и 34 подают углеводороды загрузки F2 (обычно с добавлением водяного пара) соответственно по линиям 31a, 33a и 35a. В них также поступает кислород соответственно по линиям 31b, 33b и 35b. Может также присутствовать водяной пар в тех же условиях, что и в установке по фиг.1.

Текущий теплоноситель циркулирует внутри R в перекрестном потоке и в общем режиме противотока по линии циркуляции, изображенной на фиг.2 и обозначенной позициями 22, 23, 24, 25 и 26. Эту циркуляцию вызывает присутствие поперечин или перегородок 36 в реакторе-теплообменнике R, аналогичных поперечинам или перегородкам камеры трубчатого теплообменника и традиционной паровой камеры.

Рекуперация тепла из потоков, выходящих из реактора-теплообменника R устройства, изображенного на фиг.2, также является эффективной, но отличается от рекуперации по фиг.1: используют также два теплообменника, обозначенные 2 и 2с, но только теплообменник 2 передает тепло загрузке F1 для конверсии с водяным паром, тогда как теплообменник 2с передает тепло загрузке F2 частичного окисления с добавлением водяного пара. Таким образом происходит предварительный нагрев нескольких потоков, подаваемых в R, и в частности, загрузки для конверсии с водяным паром и загрузки F2 для частичного окисления. Можно также предварительно нагревать текучие среды, добавленные в HF в процессе ступенчатого частичного окисления, в частности углеводороды и/или водяной пар, и/или предварительно нагревать кислород.

На фиг.3, которая изображает вид сверху в разрезе реактора-теплообменника R по фиг.2 над зоной 32, показан вид сверху указанных перегородок 36. Зона частичного окисления 32 содержит горелку, в которую углеводороды и кислород подают по линиям 33a и 33b, служащим для подачи по касательной в две концентрически расположенные трубы 33d и 33с с тем, чтобы осуществлять быстрое смешивание посредством вихревого контрвращения.

Торцы реактора-теплообменника R на фиг.2 обычно имеют традиционные выпуклые днища, не изображенные на фигуре, чтобы фигура была более понятной, и R включает в себя все реакционные трубы 38.

Установка на фиг.2 изображена только с одним теплообменником 2, но может также содержать реакторы-теплообменники и/или теплообменники, такие как 2a и 2b установки, изображенной на фиг.1.

Реактор-теплообменник R на фиг.2 и 3 представляет собой только один тип реактора-теплообменника, который можно использовать для осуществления способа согласно изобретению, и другие типы реактора-теплообменника R можно использовать не выходя за рамки изобретения, включая реакторы-теплообменники со «штыковыми трубами». В этом типе реакторов-теплообменников каждая из реакционных труб 38 содержит две концентрически расположенные трубы, и загрузка для конверсии с водяным паром циркулирует последовательно в круговом пространстве, затем во внутренней центральной трубе или в противоположном направлении циркуляции, при этом входящие потоки F1 и поток SG1 соответственно входят и выходят с одного торца R.

Установка на фиг.4 аналогична установке на фиг.2, но в ней используют внешние зоны частичного окисления, не являющиеся внутренними для R, позволяющие за счет менее компактного осуществления использовать стандартные горелки и/или зоны

окисления без проблем, связанных с габаритами. В эти зоны 40, 42, 44 и 46 подают углеводороды F2 и F3 по линиям 41a, 43a, 45a и 47a соответственно. В них также подают кислород по линиям 41b, 43b, 45b и 47b соответственно. Там может также присутствовать водяной пар в тех же условиях, что и в установке по фиг.1.

На фиг.5a изображена установка, содержащая три реактора-теплообменника R1, R2 и R3, через которые параллельно проходят части потока, содержащего первую загрузку F1 с добавлением водяного пара, и последовательно проходит поток HF ступенчатого частичного окисления с промежуточным нагревом HF между двумя последовательными реакторами-теплообменниками. Такая установка может содержать не три, а два, четыре или в общем множество реакторов-теплообменников Ri.

Установка на фиг.5b достаточно похожа на установку по фиг.5a, но в ней поток, содержащий первую загрузку F1 с добавлением водяного пара, циркулирует последовательно (ступенчатая конверсия с водяным паром) в теплообменниках R1, R2 и R3 в общем режиме противотока с потоком частичного окисления HF, также ступенчатым. Эта конфигурация обеспечивает очень высокую рекуперацию тепла и энергетическую эффективность, при этом реактор-теплообменник R1, в котором происходит предварительная конверсия с водяным паром, может работать при относительно низкой температуре. Установка на фиг.5b также может содержать не три, а два, четыре или, в общем, множество реакторов-теплообменников Ri.

Примеры

Моделируют получение синтез-газа SG под давлением 2,5 МПа из природного газа в установке типа изображенной на фиг.2. Загрузки F1 и F2 имеют идентичный состав (природный газ в сочетании с метаном).

Условия ввода (линия 1) следующие: F1=природный газ с расходом (метана) 50000 нм³/час; в F1 вводят H₂O (водяной пар) в молярном отношении H₂O/F1=3 (H₂O и F1 в мол.%). Поток F1+H₂O предварительно нагревают до 600°C в теплообменнике 2, затем подают в реактор-теплообменник R под давлением 2,5 МПа, которое является давлением в установке (при моделировании потери загрузки не учитывались). После каталитической конверсии с водяным паром при температуре выхода 850°C (на линии 4) полученный первый синтез-газ SG1 смешивают со вторым синтез-газом SG2, циркулирующим на линии 27, причем смесь SG1+SG2 подают в теплообменник 2.

В первую зону частичного окисления 30 по линии 31a подают 100433 нм³/час метана с добавлением насыщающего водяного пара (отношение H₂O/метан=1 мол.%), а по линии 31b 64650 нм³/час кислорода для получения путем частичного окисления первого текучего теплоносителя HF при 1150°C, который охлаждают до 1000°C в реакторе-теплообменнике R перед повторным нагреванием во второй дополнительной зоне частичного окисления 32. В эту зону 32 подают 20883 нм³/час метана и 19776 нм³/час кислорода с водяным паром (H₂O/метан=1 мол.%). Метан подают при 20°C, а водяной пар - в условиях насыщающего пара. Это дополнительное частичное окисление повышает температуру HF до 1150°C. HF снова передает тепло трубам 38 и его температура понижается до 845°C.

Затем во вторую дополнительную зону частичного окисления 34 подают метан с расходом 28285 нм³/час и кислород с расходом 12993 нм³/час с водяным паром (H₂O/метан=1 мол.%) в тех же условиях, что и в зону 32. Эта зона 34 является зоной каталитического окисления, и используется катализатор, содержащий 5 мас.% родия, такой, как описан в примере 1 патентной заявки US 2002/0004450 A1 или в примере 1

патента US 5510056. Общая смесь с HF этого дополнительного частичного каталитического окисления (эта смесь является также текучей средой HF) поднимает первоначальную температуру HF до 900°C. HF снова передает тепло трубам 38 с понижением температуры до 750°C на выходе из R с образованием второго синтез-газа SG2, который циркулирует по линии 27.

Второй синтез-газ SG2 смешивают с SG1 для образования общего синтез-газа SG, который охлаждают до 662°C в теплообменнике 2, затем по линии 28 вводят в теплообменник 2с, в котором его охлаждают до 546°C. Этот теплообменник 2с позволяет предварительно нагреть загрузку F2 с добавлением водяного пара до 500°C.

Синтез-газы SG1, SG2 и полученный конечный синтез-газ SG (который содержит 469182 нм³ H₂+CO) имеют следующий состав в молярных % и с учетом H₂O:

Мол. %	SG1: поток после конверсии с водяным паром (линия 4)	SG2: поток после ПОХ (линии 27, 28)	SG: конечный синтез-газ (линия 29)
H ₂	47,9	45	46
CO	8,9	16,3	13,8
CO ₂	5,3	7,5	6,8
CH ₄	3,7	2,3	2,8
H ₂ O	34,2	28,9	30,6

Из предыдущего описания специалист может легко понять концепцию установки для осуществления изобретения, а также ее работу в случае, когда текучий теплоноситель HF получают в результате обычно полного горения главным образом газообразных углеводородов на воздухе, а не частичного окисления кислородом в присутствии водяного пара. В этом случае поток HF, циркулирующий по линии 28, состоит из дымовых газов под давлением и не смешивается с синтез-газом SG1, полученным после конверсии с водяным паром, циркулирующим по линии 4. Температуры, используемые для HF, в частности, на выходе из одной или нескольких дополнительных зон горения, являются одинаковыми. Этот вариант осуществления изобретения дает возможность избежать получения кислорода. Используемый воздух может быть сжат в компрессорной части газовой турбины, и текучий теплоноситель HF, полученный в результате ступенчатого горения согласно способу по изобретению, может расширяться в турбинной части газовой турбины или другой турбины после использования в качестве текучего теплоносителя для конверсии с водяным паром и предпочтительно предварительной конверсии с водяным паром. Может оказаться целесообразным проводить дополнительное горение до расширения в турбине в целях максимального использования рекуперирующей механической энергии.

Синтез-газ SG можно затем подвергнуть конверсии CO паром для получения водорода. В этом случае часть полученного водорода после удаления CO₂ (например, путем промывки аминами) можно использовать как горючее для нагревания реактора-теплообменника R, в качестве загрузки F2 и/или загрузки F3, введенной в HF в процессе ступенчатого окисления. Можно также использовать в качестве F2 и/или F3 (горючая часть HF) продувочный газ (обычно содержащий CO и остаточный метан и в частых случаях CO₂), полученный после очистки выходящего потока SG путем адсорбции с балансировкой давления (адсорбция, известная также под названием PSA).

Эта адсорбция обычно является конечной очисткой после конверсии с водяным паром CO, содержащегося в SG.

Синтез-газ можно также использовать обычно после регулировки отношения

H_2/CO (например, путем отделения избыточного водорода) для химического превращения, например, в спирты или другие кислородсодержащие соединения, или в олефины и/или в парафины.

5

Формула изобретения

1. Способ получения синтез-газа SG из общей загрузки F, содержащей углеводороды и возможно рециркулируемые соединения, при этом F содержит первую загрузку F1, вторую загрузку F2 и третью загрузку F3, в ходе которого:

10 поток, содержащий первую загрузку F1 с добавлением водяного пара, подвергают конверсии с водяным паром для получения по меньшей мере одной фракции синтез-газа SG в по меньшей мере одном мультитрубчатом реакторе-теплообменнике R, имеющем множество реакционных труб, содержащих катализатор конверсии с водяным паром, и камеру, в которой находятся эти трубы, причем первая загрузка F1
15 с добавлением водяного пара циркулирует внутри множества труб в одном направлении;

указанные реакционные трубы нагревают главным образом посредством конвекции путем циркуляции в указанной камере текучего теплоносителя HF снаружи
20 по отношению к трубам, локально в режиме перекрестного потока, но в целом в режиме противотока всей F1, в котором HF содержит по меньшей мере первый поток газа частичного или полного горения второй загрузки F2, который подвергают циркуляции в реакторе-теплообменнике R для нагревания реакционных труб, который затем смешивают в по меньшей мере одной дополнительной зоне горения внутри
25 камеры с по меньшей мере частью третьей загрузки F3 и газом, содержащим кислород, чтобы повысить температуру указанного первого потока, затем поток полученной таким образом смеси циркулирует в реакторе-теплообменнике R для дополнительного нагревания реакционных труб до выхода из этого реактора-теплообменника;

30 получают синтез-газ SG из потока после конверсии с водяным паром F1 и возможно части или всего HF.

2. Способ по п.1, в котором впрыскивают по меньшей мере часть F3 и газ, содержащий кислород, в условиях турбулентности и/или рециркуляции, достаточных для горения в гомогенном режиме в по меньшей мере одной зоне камеры реактора-
35 теплообменника R.

3. Способ по любому из пп.1 или 2, в котором впрыскивают по меньшей мере часть F3 и газ, содержащий кислород, перед зоной каталитического горения в условиях, когда температура полученной смеси ниже температуры, при которой
40 происходит горение с пламенем.

4. Способ по п.3, в котором указанный поток, содержащий первую загрузку F1 с добавлением водяного пара, вводят в реактор-теплообменник R с торца R, и указанная зона каталитического горения расположена в первой половине реактора-теплообменника относительно этого торца.

45 5. Способ по любому из пп.1 и 2, в котором дополнительная зона горения является зоной, не содержащей реакционных труб и по существу прилегающей к внутренней стенке камеры реактора-теплообменника.

6. Способ по любому из пп.1 и 2, в котором на выходе из реактора-теплообменника R происходит теплообмен между указанным текучим
50 теплоносителем HF и указанным потоком, содержащим первую загрузку F1 с добавлением водяного пара, для осуществления предварительной конверсии с водяным паром F1 в реакторе-теплообменнике (2b) до его ввода в реактор-

теплообменник R.

7. Способ по любому из пп.1 и 2, в котором указанный поток, содержащий первую загрузку F1 с добавлением водяного пара, предварительно нагревают до 500-740°C до его ввода в реактор-теплообменник R, температура потока после конверсии с водяным паром на выходе из реактора-теплообменника R составляет от 800 до 950°C, а температура HF на выходе из реактора-теплообменника R составляет от 850 до 1150°C.

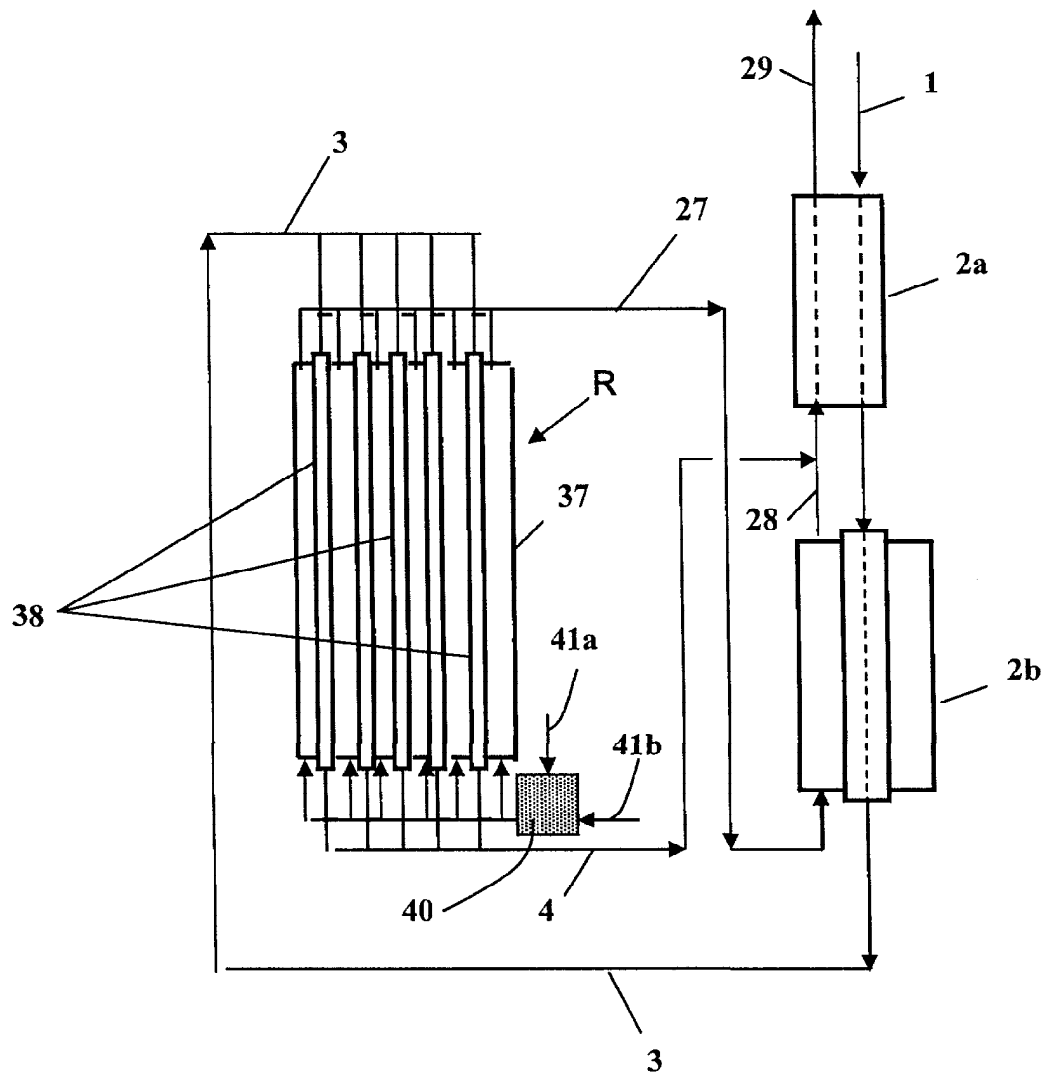
8. Способ по любому из пп.1 и 2, в котором указанный текучий теплоноситель HF является потоком частичного окисления углеводородов кислородом под давлением от 0,5 до 12 МПа, по существу не содержащим азота и предпочтительно содержащим водяной пар.

9. Способ по любому из пп.1 и 2, в котором указанный текучий теплоноситель HF является газом полного горения углеводородов на воздухе под давлением от 0,4 до 4 МПа.

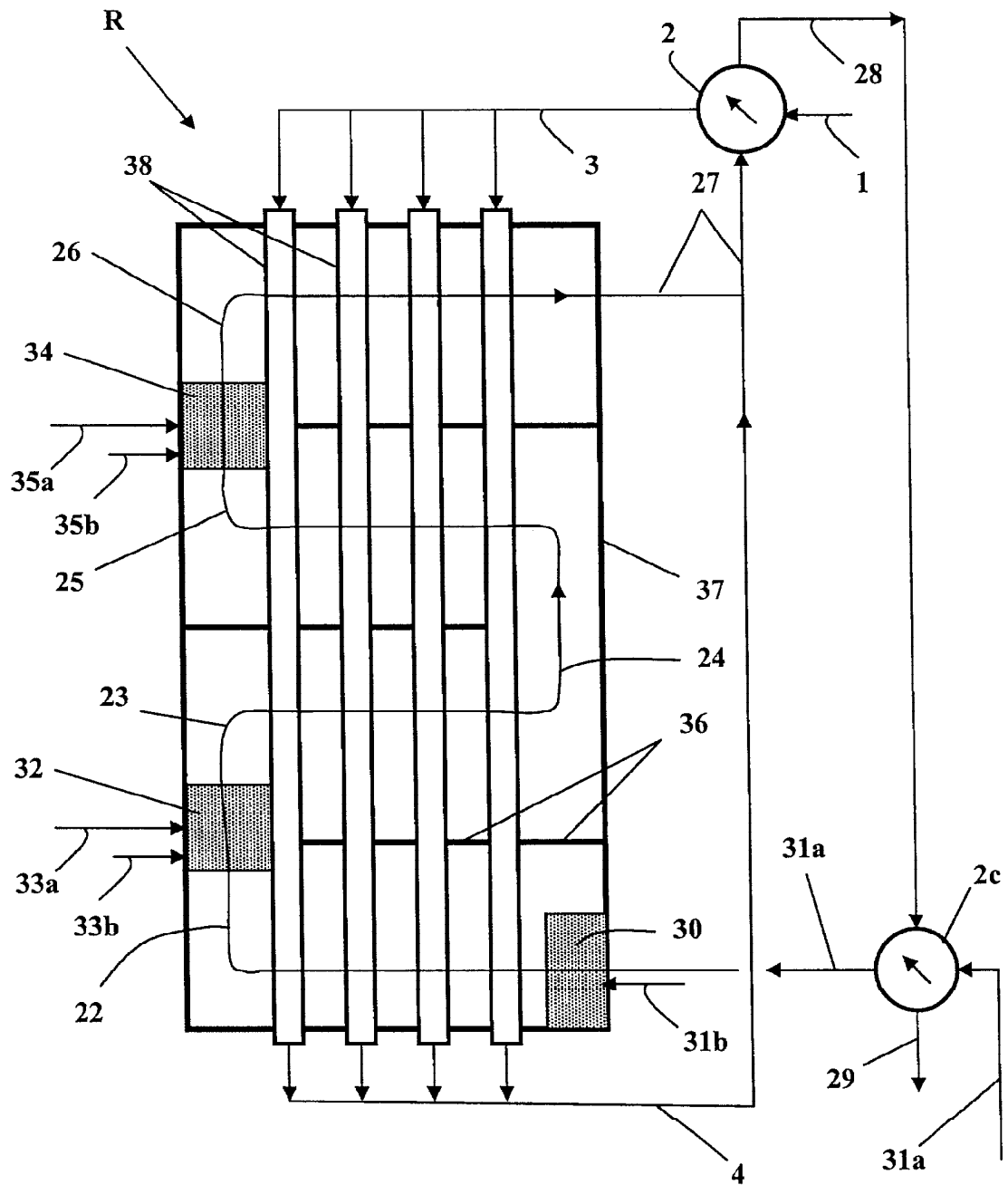
10. Способ получения водорода из синтез-газа, содержащего синтез-газ SG, полученный способом по любому из пп.1-9.

11. Способ по п.10, в котором горючая часть указанного текучего теплоносителя HF состоит по существу из фракции по существу чистого водорода, полученного из SG.

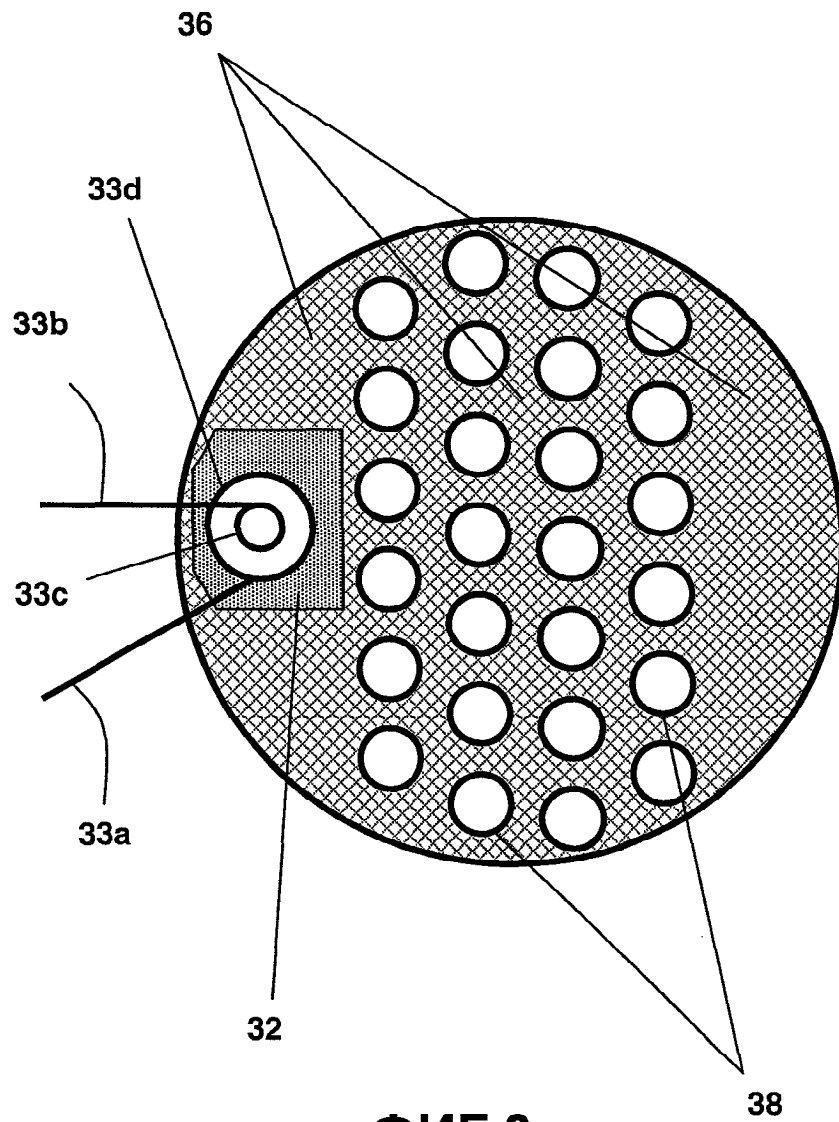
12. Способ по п.10, в котором F2 и/или F3 содержит продувочный газ, полученный на стадии очистки путем адсорбции PSA потока, полученного из синтез-газа SG.



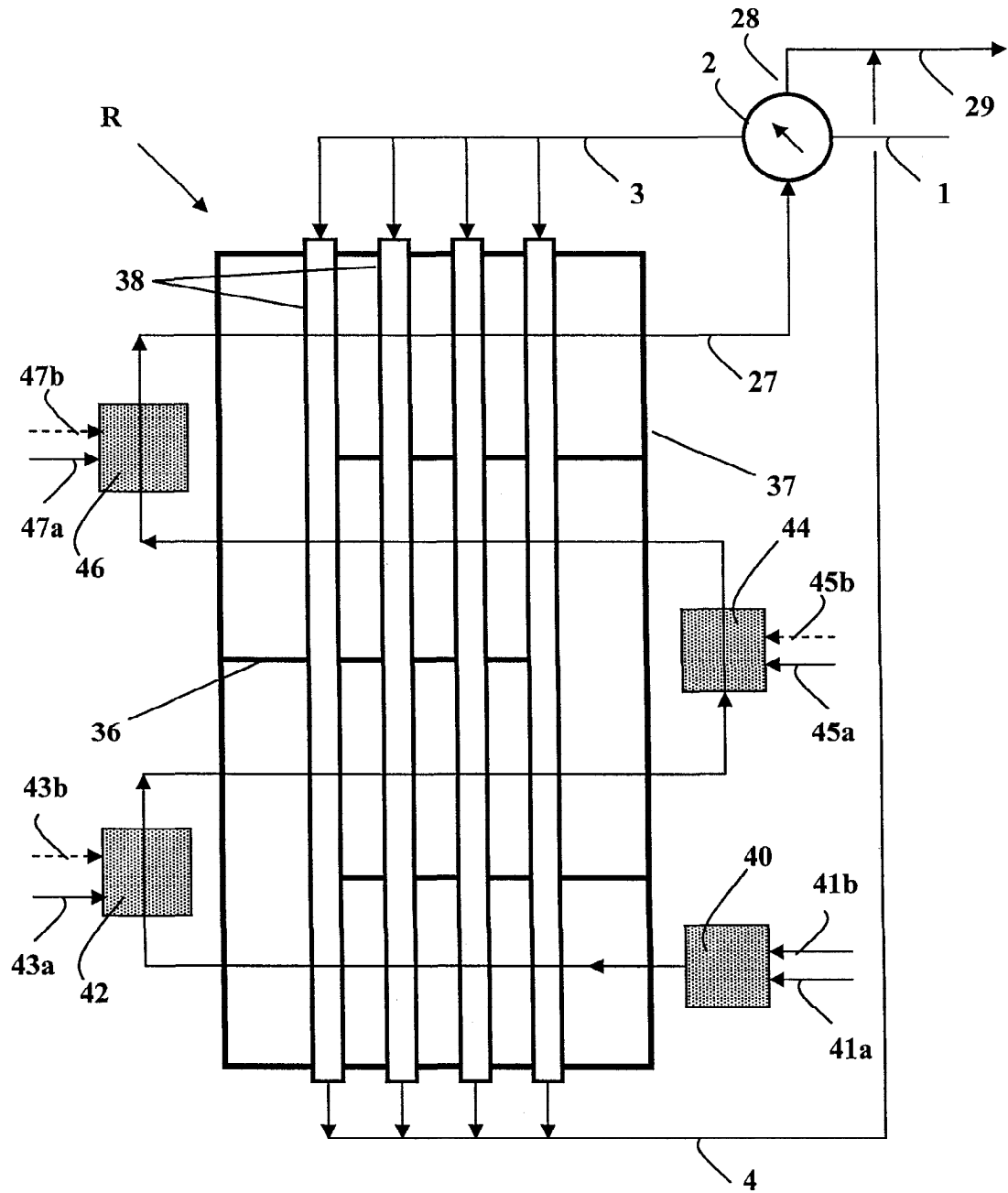
ФИГ.1



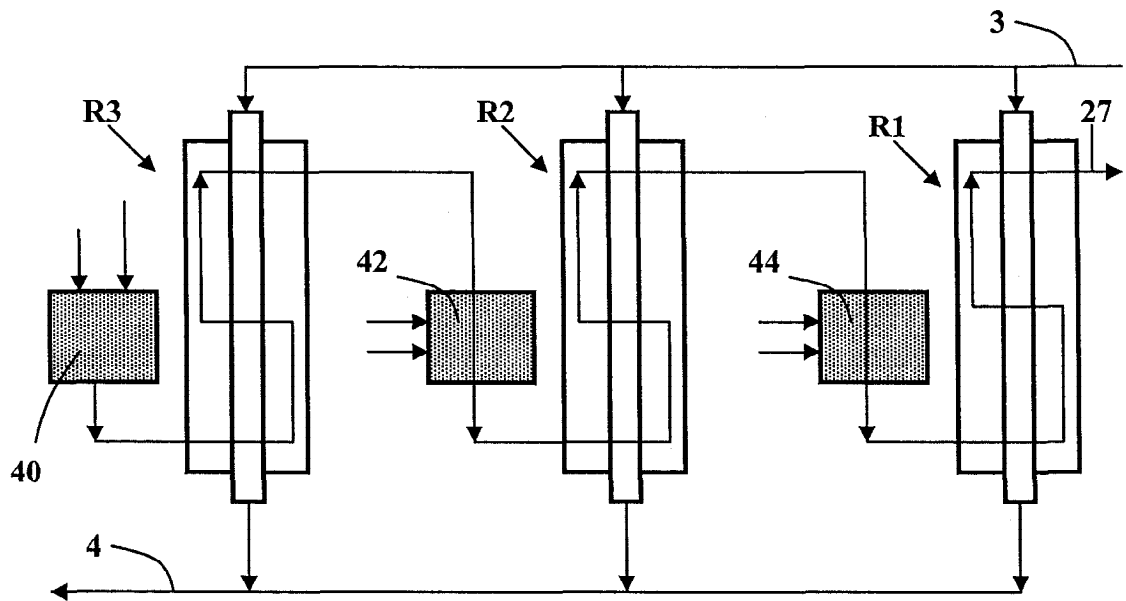
ФИГ.2



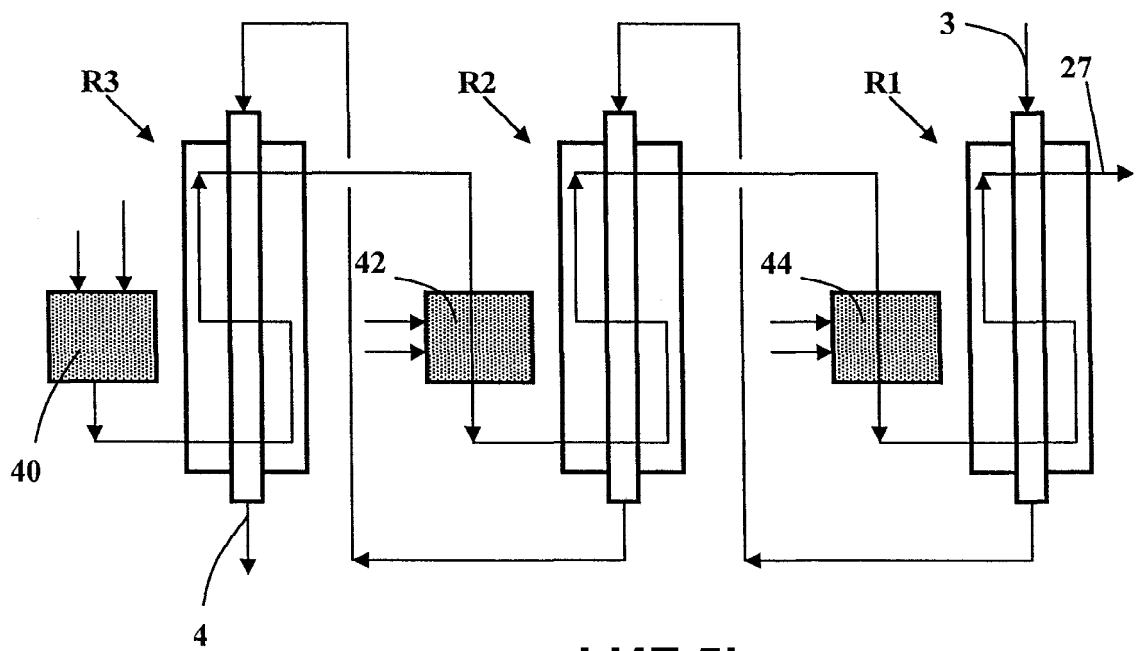
ФИГ.3



ФИГ.4



ФИГ.5а



ФИГ.5b