

Настоящее изобретение относится к технологии автотермического реформинга углеводородов, в особенности к способу реформинга с водяным паром углеводородного сырья.

Из Hydrocarbon processing, March 1994 г, pp. 39-46 известен способ реформинга с водяным паром углеводородного сырья автотермическим реформингом (АТР) сырья, который проводят в условиях, практически исключающих образование сажи. Эти условия, показанные в табл.1, определены с помощью испытаний, проведенных на экспериментальной установке. Вследствие потери тепла из относительно небольшой экспериментальной установки температура в адиабатических условиях на выходе АТР будет выше, чем измеренная температура на выходе АТР. Это означает, что если большая установка, потерей тепла из которой можно пренебречь, эксплуатируется точно в таких же условиях работы, температура на выходе АТР будет близка к температуре в адиабатических условиях на выходе АТР. Предшественники сажи образуются в зоне сжигания АТР. Основная потеря тепла имеет место после зоны сжигания. Последующая потеря тепла не может оказывать какого-либо влияния на реакции в зоне сжигания. Отношение кислорода к углероду (O_2/C) также показано в табл.1. Определение этого отношения аналогично определению отношения водяного пара к углероду, однако с заменой водяного пара кислородом. Температура на выходе из реактора АТР может быть рассчитана из отношения O_2/C , когда известна потеря тепла из реактора.

Таблица 1

Условия работы, которые практически не приводят к образованию сажи

Опыт №	Отношение кислорода к углероду	H_2O/C	CO_2/C	Измеренная температура на выходе АТР, °C	Температура в адиабатических условиях на выходе АТР, °C
А	0,60	1,43	0	950	1013
Б	0,62	0,59	0	1065	1173
В	0,60	0,86	0	1000	1073
Г	0,67	0,68	0,47	1018	1147
Д	0,70	0,67	0,75	1030	1147
Е	0,73	0,58	0,98	1028	1177

Преимущественно процесс проводят при низком отношении водяного пара к углероду, так как низкое отношение уменьшает затраты на установку АТР и снижает необходимый расход энергии при работе установки. Дополнительно низкое отношение водяного пара к углероду делает возможным оптимизировать состав получаемого синтез-газа для производства обогащенных СО газов, например для синтеза мета-

нола или диметилового эфира и процессов Фишера-Тропша.

Было обнаружено, что рабочее давление очень сильно влияет на критическое отношение водяного пара к углероду.

Объектом изобретения является создание способа реформинга с водяным паром углеводородного сырья с использованием автотермического реформинга сырья, где рабочее давление при заданных температуре и отношении водяного пара к углероду в сырье не вызывает опасности образования вредной сажи.

Эта задача решается предложенным способом реформинга с водяным паром углеводородного сырья с использованием автотермического реформинга в автотермическом реакторе при заданной температуре и заданном отношении водяного пара к углероду в сырье, который проводят при давлении в реакторе, исключающем образование сажи в сырье, подвергнутом реформингу с водяным паром.

Критическое отношение водяного пара к углероду уменьшается, когда рабочее давление повышается. В способе настоящего изобретения рабочее давление в реакторе АТР является критическим параметром для подавления образования сажи. Повышении рабочего давления позволяет выгодно работать при более низком отношении водяного пара к углероду.

Реальное критическое давление будет зависеть от конструкции горелки, используемой в реакторе АТР.

Предпочтительно, давление устанавливают, чтобы удовлетворять следующему соотношению между отношением водяного пара к углероду, температурой на выходе реактора и давлением: $p \geq 15,0 - 0,00914 T_{\text{выход}} - 1,92 \cdot S/C$ или, при адиабатических условиях, $p \geq 13,4 - 0,00753 T_{\text{адиабат.}} - 1,74 \cdot S/C$, где p - давление в МПа, T - температура в градусах К на выходе реактора или при адиабатических условиях, соответственно, S/C - молярное отношение водяного пара к углероду в сырье.

Настоящее изобретение проверялось в интервале давлений 0,86-2,95 МПа. Однако из следующих примеров видно, что изобретение применимо и при более высоких рабочих давлениях.

Примеры

Испытательная установка содержит систему для обеспечения подачи сырья в реактор АТР, сам реактор АТР и оборудование для последующей обработки получаемого газа.

Потоки сырья состоят из природного газа, водяного пара, кислорода и водорода. Все газы сжимают до рабочего давления и подогревают до рабочей температуры. Природный газ десульфуруют перед вводом в реактор АТР. Сырье объединяют в два потока и направляют в форсунку АТР. Форсунка, используемая в этих примерах, описана в патенте США № 5496170. Один подаваемый поток содержит природный

газ, водород и водяной пар. Этот подаваемый поток нагревают до 500°C. Другой подаваемый поток содержал кислород и водяной пар. Этот подаваемый поток нагревали до 220°C.

В реакторе АТР проводят субстехиометрическое сжигание и последующий каталитический реформинг с водяным паром и реакции получения синтез-газа. Составы вводимого и выходящего газов определяли методом газовой хроматографии. Получаемый газ находится в состоянии равновесия по отношению к реакциям реформинга и получения синтез-газа.

После реактора АТР обрабатываемый газ охлаждают, и основное количество водяного пара в получаемом газе конденсируется. Если образуется сажа, она поглощается конденсатом. Конденсат подвергают как гравиметрическому, так и спектрофотометрическому анализу.

Следующие испытания проводят, чтобы показать влияние рабочего давления на критическое отношение водяного пара к углероду. В качестве углеводорода используют природный газ. Состав природного газа приведен в табл. 2.

Таблица 2

Состав природного газа	
Компонент	Мольная доля, %
N ₂	0,45
CO ₂	1,20
CH ₄	95,36
C ₂ H ₆	2,22
C ₃ H ₈	0,45
C ₄ H ₁₀	0,23
C ₅ H ₁₂ и высшие углеводороды	0,08

Каждое испытание проводили путем приближения к критическому отношению водяного пара к углероду со стороны более высокого содержания водяного пара. Испытания начинают с достаточно интенсивным потоком водяного пара, чтобы обеспечить условия отсутствия сажи. Поток водяного пара затем постепенно снижают, что приводит к уменьшению отношения водяного пара к углероду до приблизительно 0,03. После того как система становится стабильной, конденсат проверяют на содержание сажи. Если конденсат все еще не содержит сажи, делают следующий шаг. Термин "условия отсутствия сажи" указывает на условия, в которых образование сажи пренебрежимо мало. Количество сажи, образовывавшееся при критическом отношении водяного пара к углероду, составляет приблизительно 3-5 млн. долей.

Критическое отношение водяного пара к углероду как функция давления, измеренное при двух различных рабочих температурах, приведено в табл.3. Скорости потока во всех испытаниях были 100 м³ при н.у./ч природного газа и 3 м³ при н.у./ч водорода. Скорость 100 м³ при н.у./ч природного газа соответствует скорости потока углерода 102,5 м³ при н.у./ч. Поток

водяного пара устанавливают таким образом, чтобы получить заданное отношение водяного пара к углероду. Скорость потока кислорода устанавливают таким образом, чтобы получить желаемую рабочую температуру, и варьируют в интервале 55-62 м³ при н.у./ч.

Вследствие потери тепла из относительно небольшой экспериментальной установки температура в адиабатических условиях на выходе реактора АТР будет выше, чем температура, приведенная в табл.2. Большая промышленная установка будет очень близка к адиабатической, и температура на выходе из такой установки будет следовательно очень близкой к температуре в адиабатических условиях, приведенной в табл.3, когда промышленную установку в остальном эксплуатировали в точно таких же условиях, как указано в табл.3.

Таблица 3

Критическое отношение водяного пара к углероду как функция давления и рабочей температуры

Опыт №	Отношение кислорода к углероду	Давление, МПа	Изменная темп. на выходе АТР, °C	Темп. на выходе адиабатической АТР, °C	Критическое отношение водяного пара к углероду
1.1	0,58	1,91	960	1041	0,96
1.2	0,57	2,16	960	1026	0,78
1.3	0,56	2,46	960	1039	0,62
1.4	0,54	2,75	960	1014	0,50
1.5	0,60	1,77	1035	1113	0,68
1.6	0,58	2,06	1035	1103	0,39
1.7	0,57	2,46	1035	1110	0,27
1.8	0,55	2,95	1035	1104	0,15

Состав газа, получаемого из реактора АТР в испытаниях, указанных в табл.3, определяли методом газовой хроматографии. Некоторые составы газа показаны в табл.4. Состав газа приведен в мольных % от сухого газа, что представляет собой мольный состав газообразных компонентов, когда водяной пар не включается.

Таблица 4

Состав получаемого газа (мольные % от сухого газа) опытов табл. 3					
Номер опыта	H ₂ , %	N ₂ , %	CO, %	CO ₂ , %	CH ₄ , %
1.1	65,2	0,21	25,7	7,91	0,89
1.4	63,0	0,25	28,0	5,50	3,26
1.5	65,2	0,24	27,7	6,49	0,87
1.7	64,0	0,22	30,7	3,80	1,31

Видна очень сильная зависимость критического отношения водяного пара к углероду от давления для обеих рабочих температур. При рабочей температуре 1035°C критическое отношение водяного пара к углероду уменьшается в

4,5 раза, когда давление увеличивается менее, чем в 2 раза.

Данные, показанные в табл.3, коррелируют с соотношением $p=15,0-0,00914T_{\text{выход}}-1,92 \cdot S/C$, где T - температура на выходе реактора в градусах К, а p - давление в МПа,

Из приведенного выше уравнения рассчитывают, что при давлении выше 3,5 МПа и температуре на выходе реактора выше 985°C критическое отношение водяного пара к углероду равно нулю.

Данные в табл.3 коррелируют с соотношением $p=13,4-0,00753T_{\text{адиабат.}}-1,74 \cdot S/C$, где T - температура в градусах К в адиабатических условиях на выходе реактора. Из этого уравнения рассчитали, что при давлении выше 3,5 МПа и температуре в адиабатических условиях выше 1042°C критическое отношение водяного пара к углероду равно нулю.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ реформинга с водяным паром углеводородного сырья автотермическим реформингом сырья в автотермическом реакторе при заданной температуре и заданном отношении водяного пара к углероду в сырье, отличающийся тем, что реформинг проводят при давлении в реакторе, исключающем образование сажи в сырье, подвергаемом реформингу с водяным паром.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что реформинг проводят при давлении, соответ-

ствующем величине $p \geq 13,4-0,00753T_{\text{адиабат.}}-1,74 \cdot S/C$,

где p - давление в МПа,

T - температура в градусах К в адиабатических условиях газа сырья, подвергаемого реформингу, и

S/C - мольное отношение водяного пара к углероду в сырье.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что реформинг проводят при давлении, соответствующем величине $p \geq 15,0-0,00914T_{\text{выход.}}-1,92 \cdot S/C$,

где p - давление в МПа,

T - температура в градусах К газа сырья, подвергаемого реформингу, на выходе реактора и

S/C - мольное отношение водяного пара к углероду в сырье.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что реформинг проводят при давлении выше 2,9 МПа.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что реформинг проводят при давлении выше 3,5 МПа.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что реформинг проводят при давлении выше 3,5 МПа, причем температура в адиабатических условиях сырья, подвергаемого автотермическому реформингу, выше 1042°C и отношение водяного пара к углероду в сырье ≥ 0 .

