



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **120173** (13) **C2**  
(51) МПК  
**C01B 3/38** (2006.01)  
**C10L 3/10** (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ  
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА  
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

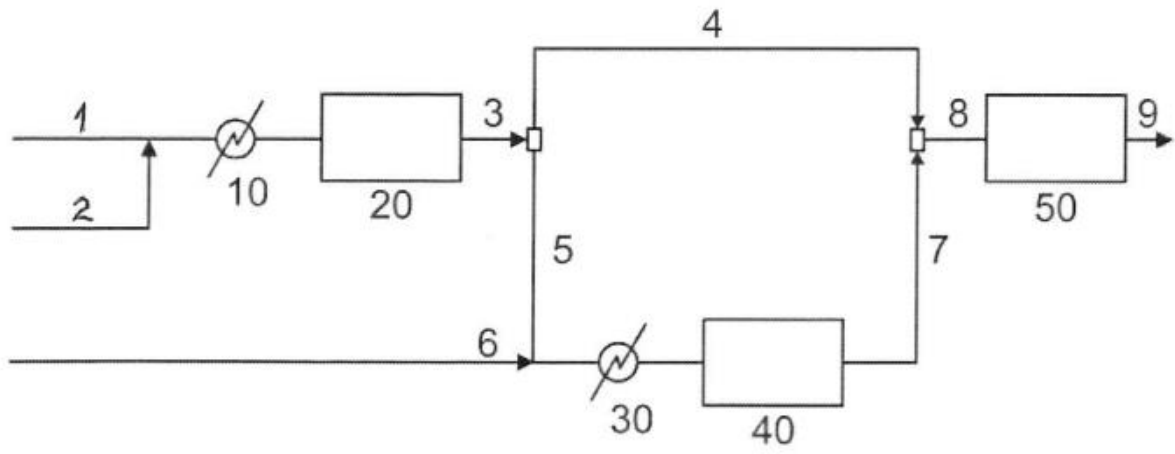
<b>(21)</b> Номер заявки: <b>а 2016 07604</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Крістенсен Томас Сандал (DK), Елхольм Піа (DK)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>11.12.2014</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>ХАЛЬДОР ТОПСЬОЕ А/С,</b> Haldor Topsøes Allé 1, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark (DK)
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>25.10.2019</b>	<b>(74)</b> Представник: <b>Шамріна Олена Олексіївна, реєстр. №141</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>РА 2013 70764</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою: US 3278452 A, 11.10.1966 EP 1927577 A1, 04.06.2008 EP 0233076 A2, 19.08.1987 WO 2006095127 A1, 14.09.2006 EP 1245532 A2, 02.10.2002 DE 102008039014 A1, 25.02.2010 DE 102006023248 A1, 22.11.2007 EP 0155867 A1, 25.09.1985
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>12.12.2013</b>	
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: <b>DK</b>	
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку: <b>12.09.2016, Бюл.№ 17</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.10.2019, Бюл.№ 20</b>	
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: <b>РСТ/EP2014/077394, 11.12.2014</b>	

**(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ СИНТЕЗ-ГАЗУ**

**(57) Реферат:**

Спосіб отримання синтез-газу з вуглеводеневої сировини, яка містить вищі вуглеводні, що включають обхідну частину вуглеводеневої сировини навколо стадії першого попереднього риформінгу та проходження попереднього риформінгу та обхідних частин, щонайменше, через другу стадію попереднього риформінгу.

UA 120173 C2



Фіг.

Представлений винахід стосується способу отримання синтез-газу для застосування в отриманні вуглеводнів, таких як дизельне паливо та бензин, а також для отримання синтетичного природного газу, та окисгенованих вуглеводнів, таких як метанол, за відомими способами, щоб отримати дані сполуки з синтез-газу.

5 Винахід, зокрема, стосується перетворення вуглеводневої сировини з високим вмістом вищих вуглеводнів, таких як важкий природний газ, попутний нафтовий газ або сланцевий газ, в синтез-газ.

Синтез-газ, також відомий як сингаз представляє собою газ, який містить, в основному, водень та монооксид вуглецю, який використовується для подальшої переробки щодо отримання хімічних речовин, таких як дизельне паливо або бензин, а також окисгенованих вуглеводнів, такі як метанол.

Попутний нафтовий газ, також відомий як факельний газ, є формою природного газу з високим вмістом вищих вуглеводнів, тобто C2+ фракція (C2-C6+, або вуглеводні більш важкі, ніж метан), та які зазвичай, як виявлено, є пов'язаними з розвідкою нафти та видобутком нафти.

15 У минулому більшість попутного нафтового газу спалахувало, оскільки було більш вартісним обробляти його та транспортувати його на ринки збуту, ніж його потенційне торгівельне значення.

Спалювання мільйонів тонн на день попутного нафтового газу робило та все ще робить внесок в основне джерело викидів діоксиду вуглецю.

20 Зокрема, попутний нафтовий газ (ПНГ) представляє собою газ, розчинений у нафті, який, як відомо, має високий вміст вищих вуглеводнів. Утилізацію ПНГ, як правило, вирішували шляхом спалювання.

Сланцевий газ, як відомо, має високий вміст вищих вуглеводнів, що, крім того, робить проблематичним використання даного газу в хімічних процесах.

25 Загальноприйняті процеси риформінгу включають виробництво синтез-газу шляхом парового риформінгу (SMR), 2-стадійного риформінгу (SMR плюс окиснювальний каталітичний риформінг), окиснювального риформінгу, такого як автотермічний риформінг (ATR) та каталітичне часткове окиснення (CPO), або часткове окиснення (POx або газогенератор), необов'язково за будь-яким із зазначених вище процесів в поєднанні з теплообмінним риформінгом. Кожна з даних технологій риформінгу визначає критичний вміст водяної пари у вихідній сировині, що є необхідним для уникнення утворення вуглецю або інших небажаних явищ в процесі риформінгу. Оптимальна продуктивність досягається за рахунок роботи, коли вміст водяної пари є в незначній мірі вищим за критичний.

35 При виробництві синтез-газу, зокрема, збагаченого CO синтез-газу, переважним є працювати з низьким співвідношенням водяної пари до вуглецю. Як добре відомо в даній галузі з рівня техніки, співвідношення водяної пари до вуглецю (П/В) означає молярне співвідношення водяної пари (або води) до атомів вуглецю в будь-якому вуглеводні, що містить вуглець, за виключенням CO та CO<sub>2</sub>, в заданому технологічному потоці. Такі технологічні схеми є можливими з комбінацією адіабатичного попереднього риформінгу та автотермічного (ATR) риформінгу. Співвідношення П/В, як правило, могло б становити 0,4-0,6 в реакторі попереднього риформінгу та загалом 0,6 після додавання водяної пари окремо в ATR.

40 Під час проектування реактора попереднього риформінгу, зокрема, адіабатичного реактора попереднього риформінгу, технологічні умови повинні бути вибрані в межах вузького температурного діапазону, щоб уникнути утворення вуглецю на каталізаторі попереднього риформінгу: від вищих вуглеводнів, які утворюють ниткоподібні кристали вуглецю на високотемпературному кінці адіабатичного реактора попереднього риформінгу, та від так званого смолоутворення, яке в результаті призводить до полімеризації адсорбованих вищих вуглеводнів на поверхні каталізатора на нижньому температурному кінці.

45 Для сировини нормального природного газу, як правило, з вмістом метану 90-95 % та вмістом вищих вуглеводнів 5-10 % практикують та, як відомо, протягом багатьох років вибирають комбінацію співвідношення П/В, температури, додавання H<sub>2</sub> та тиску для простої технологічної схеми одностадійного процесу попереднього риформінгу разом з високоактивними каталізаторами попереднього риформінгу.

50 Для сировини важкого природного газу, яка виступає як попутний нафтовий газ, а також у зв'язку з розвідкою сланцевого газу поблизу газового родовища перед подальшим технологічним процесом щодо вимог трубопровідного транспортування, вміст вищих вуглеводнів може бути значно вищим, ніж 5-10 об. %. В деяких місцях світу C2+ фракція (C2-C6+, тобто вуглеводні важчі ніж метан) можуть становити як більше 20 об. %, так і навіть більше 30 об. %. Для таких випадків діапазон технологічної дії при низькому співвідношенні П/В може бути дуже малим та він навіть може бути "закритим", а це означає, що практично не є можливим

вибрати технологічні умови, які характеризуються низьким співвідношенням П/В, скажімо,  $< 1,2$  або більш конкретно  $< 1,0$  без або утворення ниткоподібних кристалів вуглецю з вищих вуглеводнів, або утворення смоли на каталізаторі в реакторі попереднього риформінгу.

На заводі по технології "газ в рідину" (GTL), такому як завод з виробництва синтетичного дизельного палива або синтетичної нафти на основі синтезу Фішера Тропша (FT) сировина, що подається в дану секцію синтезу, представляє собою синтез-газ з основним компонентом, що представляє собою водень та монооксид вуглецю. Для FT синтезу, синтез-газ, як правило, є необхідним мати молярне співвідношення  $H_2/CO$  приблизно 2,0. Крім основних компонентів синтез-газ містить  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $Ar$  та  $CH_4$ . Технологія автотермічного риформінгу (ATR) є однією з переважних технологій для отримання синтез-газу для FT синтез. Переважні технологічні умови тягнуть за собою експлуатування ATR установки для риформінгу при дуже низькому співвідношенні між технологічною водяною парою та потоком вуглеводневої сировини. Дане співвідношення, як зазначено вище, представляє собою співвідношення водяної пари до вуглецю (співвідношення П/В) та є бажаним, щоб воно знаходилось в діапазоні від 0,2 до 1,0, часто в діапазоні від 0,4 до 0,8. Дана технологія є добре відомою для легкого природного газу, який містить невелику кількість вищих вуглеводнів, як правило, менше 5 об. %, де основну частину, 90-95 об. %, становить метан.

Завод з виробництва синтез-газу, як правило, складається з наступних основних технологічних стадій: гідрогенізації та десульфурації, адіабатичного попереднього риформінгу, автотермічного риформінгу, охолодження синтез-газу, вироблення водяної пари шляхом регенерації відпрацьованого тепла, відпарювання технологічного конденсату.

Для важкого природного газу з високим вмістом вищих вуглеводнів, як правило, вище 5 об. %, та особливо вище 15 об. %, може бути важким, якщо не неможливим, функціонувати при низькому співвідношенні водяної пари до вуглецю 0,4-0,8 на стадії попереднього риформінгу. З таким важким природним газом небажане утворення вуглецю, як описано вище, може відбуватися на каталізаторі попереднього риформінгу, що буде руйнувати гранули каталізатора. Співвідношення водяної пари до вуглецю на стадії попереднього риформінгу потім може зростати до співвідношень вище 0,8 та можливо далі вище 1,1, щоб виключити утворення вуглецю на каталізаторі попереднього риформінгу, при цьому, це є небажаним, оскільки це передбачає необхідність більших реакторів парового риформінгу та, в цілому, більшого технологічного обладнання.

В даній галузі з рівня техніки добре відомо, що адіабатичний попередній риформінг проводять як одностадійний процес попереднього риформінгу, в якому потік вуглеводневої вихідної сировини (природний газ або нафта) змішують з технологічною водяною парою та нагрівають, перед тим як суміш відправляють до даного адіабатичного реактора попереднього риформінгу. Небажані побічні реакції утворення вуглецю на каталізаторі також є відомими в даній галузі з рівня техніки, та, тому використовують дозволені діапазони функціонування стосовно температури та співвідношень водяної пари до вуглецю в залежності від типу вихідної вуглеводневої сировини. Відповідно, відомо, що кожен із загальноприйнятої нафти вуглеводневої вихідної сировини, LPG та природного газу має різні критичні робочі температури та співвідношення водяної пари до вуглецю. В наслідок цього, попередній риформінг легкого природного газу проводять при низьких співвідношеннях П/В в діапазоні 0,1-0,5 з прийнятною температурою, щоб уникнути утворення вуглецю з метану, знижуючи зі зменшеними співвідношеннями П/В. Попередній риформінг нафти, як відомо, вимагає набагато більше водяної пари, ніж природний газ зі співвідношеннями П/В в діапазоні 1,3-2,0 та навіть вище до 2,5-3,0.

Способи обробки нафтової сировини також є відомими в даній галузі з рівня техніки. Зокрема, є відомою конфігурація розділення при подачі сировини, щоб поєднати так званий каталітичний реактор зі збагаченим газом (CRG реактор, судячи зі всього реактор, який має нерухомий шар каталізатора, що функціонує адіабатично) (CRG реактор) з реактором гідрогазифікації. Метою процесу або системи є виробництво синтетичного природного газу (SNG) та, зокрема, метану з концентраціями вище 90 об. %. Вихідна сировина представляє собою легку фракцію дистилляту (нафти), як правило, що покриває від C5 до C8, яка все ще не містить метан та легкі вуглеводні, такі як етан. Співвідношення П/В процесу на масовій основі є особливо високим (2,0 мас. або вище), що відповідає зазначеному вище 1,3 співвідношенню П/В – на молярній основі, з температурою на вході в реактор CRG, яка становить 400 °C, та в реакторі гідро газифікації, яка становить 330 °C. Таким чином, функціонування без утворення вуглецю контролюється за рахунок роботи каталітичного реактора при дуже низьких температурах, тобто набагато нижче 400 °C та навіть нижче 350 °C.

WO2010/120962 розкриває систему, що складається з двох адіабатичних реакторів

попереднього риформінгу в серії з подальшою з трубчатою установкою для риформінгу. Вуглеводнева сировина представляє собою сировину з природного газу з вуглеводнями в діапазоні від C1 до C6. Співвідношення водяної пари до вуглецю є високим - в діапазоні 1,5-2,4. Описана технологічна схема зосереджується на підвищенні термічного коефіцієнта корисної дії водневої установки з трубчатою установкою для риформінгу (установка для риформінгу метану з використанням водяної пари, SMR) та реактором зсуву. Підсилювачем термічного коефіцієнта корисної дії є стадія нагрівання між першим та другим реактором попереднього риформінгу, та другий реактор попереднього риформінгу може бути неадіабатичним реактором попереднього риформінгу з використанням нагрівальної котушки в другому реакторі попереднього риформінгу. Весь вуглеводень надходить в перший реактор попереднього риформінгу з нагріванням між першим та другим реактором попереднього риформінгу, в той же час, водяна пара розділяється між першим та другим реактором попереднього риформінгу.

WO 2008/154678 розкриває систему, що складається з багатостадійного паралельного попереднього риформінгу та каталізаторів риформінг в так званому реакторі друкованої схеми. Стадії попереднього риформінгу можуть бути розташовані послідовно, в той час як всі вуглеводні та вся водяна пара надходить в перший реактор попереднього риформінгу.

US 3,278,452 розкриває спосіб отримання синтез-газу шляхом пропускання сировини природного газу через парову метанову установку для риформінгу (піч первинного риформінгу або загальноприйняті полум'яні печі). Частина природного газу обходить первинну піч риформінгу, та потім змішується з газом первинного риформінгу, та проходить через ємність вторинного риформінгу. Дане посилання повністю замовчує про попередній риформінг.

Завданням представленого винаходу є усунення утворення вуглецю на каталізаторах попереднього риформінгу при функціонуванні з широким діапазоном вуглеводневої вихідної сировини, яка включає важкий природний газ, тоді як в той же самий час, зберігаючи низьким загальне співвідношення водяної пари до вуглецю, зокрема, 0,8 або нижче.

Іншим завданням представленого винаходу є забезпечити спосіб, який виключає утворення вуглецю на каталізаторах попереднього риформінгу, коли функціонування з широким діапазоном вуглеводневої вихідної сировини, яка включає важкий природний газ, та за яким отримують таке саме загальне низьке співвідношення водяної пари до вуглецю, здійснюється за одностадійним попереднім риформінгом.

Ці та інші завдання вирішуються за допомогою представленого винаходу як викладено використовуючи ознаки, зазначені нижче у відповідності з формулою винаходу, яка додається:

1. Спосіб отримання синтез-газу для застосування у виробництві хімічних сполук з вуглеводневої вихідної сировини, яка містить вищі вуглеводні, який включає наступні стадії:

(а) розділення вуглеводневої вихідної сировини на, щонайменша, два потоки, перший потік у вигляді основного потоку вуглеводневої вихідної сировини та другий потік у вигляді обхідного потоку вуглеводневої вихідної сировини;

(b) додавання водяної пари до основного потоку вуглеводневої вихідної сировини та попередній риформінг даного потоку до газу попереднього риформінгу, який містить метан, водень, монооксид вуглецю, діоксид вуглецю та вищі вуглеводні;

(c) змішування обхідного потоку вуглеводневої вихідної сировини зі стадії (а) з газом з реактору попереднього риформінгу зі стадії (b) та попередній риформінг таким чином змішаного газу до газу попереднього риформінгу, який містить метан, водень, монооксид вуглецю та діоксид вуглецю;

(d) риформінг на стадії риформінгу газу реактору попереднього риформінгу зі стадії (c) до синтез-газу, який містить водень, монооксид вуглецю та діоксид вуглецю.

2. Спосіб відповідно до ознаки 1, який додатково включає стадію гідродесульфуризації, видалення сполук сірки у вуглеводневій вихідній сировині перед розділенням на стадії (а).

3. Спосіб відповідно до ознаки 1, який додатково включає до стадії попереднього риформінгу зі стадії (b) або (c) стадію: гідродесульфуризації - стадію видалення сполук сірки - в основному потоці вуглеводневої вихідної сировини, або обхідному потоці вуглеводневої вихідної сировини, або обох.

4. Спосіб відповідно до будь-якої з ознак 1-3, в якому стадію попереднього риформінгу зі стадії (b) здійснюють при співвідношенні водяної пари до вуглецю в діапазоні 0,60-1,30, розрахованого як співвідношення водяної пари до вуглецю, в той час як стадію попереднього риформінгу зі стадії (c) здійснюють при низькому співвідношенні водяної пари до вуглецю та який знаходиться в діапазоні 0,30-0,80, розрахований як співвідношення водяної пари до вуглецю.

5. Спосіб відповідно до ознаки 4, в якому стадію попереднього риформінгу зі стадії (b), крім того, здійснюють при співвідношенні водяної пари до вуглецю в діапазоні 1,30-2,80,

розрахованого як співвідношення водяної пари до вуглецю вищих вуглеводнів, в той час як стадію попереднього риформінгу зі стадії (с), крім того, здійснюють при більшому співвідношенні водяної пари до вуглецю вуглеводнів, та яке знаходиться в діапазоні 2,80-4,50, розрахованому як співвідношення водяної пари до вуглецю вищих вуглеводнів.

5 6. Спосіб відповідно до будь-якої з ознак 1-5, в якому основний потік вуглеводневої вихідної сировини, який утворився після розділення, становить, щонайменше, 30 об. % від вуглеводневої вихідної сировини.

7. Спосіб відповідно до будь-якої з ознак 1-6, в якому додавання водяної пари зі стадії (b) представляє собою водяну пару високого тиску з технологічної колони для відпарювання конденсату, розташованої нижче за потоком стадії риформінгу (d).

8. Спосіб відповідно до будь-якої з ознак 1-7, в якому водяну пару виключно додають до основного потоку вуглеводневої вихідної сировини, який передається на стадію попереднього риформінгу зі стадії (b).

15 9. Спосіб відповідно до будь-якої з ознак 1-8, в якому суміш, отриману в результаті додавання водяної пари до основного потоку вуглеводневої вихідної сировини, попередньо нагрівають до температури сировини 380-480 °C перед введенням на стадію попереднього риформінгу зі стадії (b).

20 10. Спосіб відповідно до будь-якої з ознак 1-9, в якому стадія попереднього риформінгу, або стадії (b) або (с), або обидві, представляють собою адіабатичний попередній риформінг в присутності каталізатора.

11. Спосіб відповідно до ознаки 10, в якому каталізатор представляє собою твердий нікель, який містить каталізатор парового риформінгу, прийнятний для функціонування при температурах нижче 650 °C.

25 12. Спосіб відповідно до будь-якої з ознак 1-11, в якому стадія риформінгу стадії (d) складається з SMR (парового риформінгу метану), HER (теплообмінного риформінгу), ATR (автотермічного риформінгу), CPO (часткового каталітичного окиснення), POx (часткового окиснення) або їх комбінації.

13. Спосіб відповідно до ознаки 12, в якому стадія риформінгу представляє собою ATR, або CPO, або POx.

30 14. Спосіб відповідно до будь-якої з ознак 1-13, в якому синтез-газ зі стадії (d) піддають синтезу рідких вуглеводнів, у тому числі синтезу Фішера Тропша та синтезу бензину.

15. Спосіб відповідно до ознаки 14, в якому залишковий газ або газ, що відходить з синтезу рідких вуглеводнів, повертають в цикл на стадію попереднього риформінгу (b), стадію попереднього риформінгу (с), стадію риформінгу (d), або їх комбінацію.

35 16. Спосіб відповідно до будь-якої однієї з ознак 1-15, в якому вуглеводневу вихідну сировину, яка містить вищі вуглеводні, вибирають з попутного газу або сланцевого газу або попутного нафтового газу.

Нижня частина фігури розкриває конкретний варіант здійснення винаходу, який включає обробку вуглеводневої вихідної сировини в дві стадії попереднього риформінгу.

40 Для того, щоб запобігти утворенню вуглецю при низьких співвідношеннях П/В з потоків вуглеводневої вихідної сировини, яка містить високий вміст вищих вуглеводнів, тобто, які є в діапазоні від C2 до C6+ (вуглеводні вищі, ніж метан), такої як важкий природний газ, ми винайшли спосіб, в якому ми розділяємо потоки вуглеводневої вихідної сировини на дві або більше частини. Першу частину потоку вуглеводневої вихідної сировини змішують з всією

45 кількістю водяної пари, яка необхідна в процесі, та подається на перший реактор попереднього риформінгу, зокрема, в адіабатичний реактор попереднього риформінгу. Температуру суміші сировини регулюють до оптимального значення, а саме, до 350-500 °C, більш конкретно 380-480 °C, щоб уникнути утворення вуглецю на даному реакторі першої стадії попереднього риформінгу. Даний реактор попереднього риформінгу, в даному випадку, характеризується

50 функціонуванням в середовищі зі співвідношенням П/В нижче 1,2 або 1,3 та, переважно, в діапазоні 0,60-1,30, більш переважно в діапазоні 0,90-1,20, найбільш переважно 1,10. Потік, що витікає з першого реактора попереднього риформінгу далі змішується з другою частиною потоку вуглеводневої вихідної сировини (обхідна частина) та потім спрямовується на другу стадію попереднього риформінгу. Температура суміші сировини на другій стадії регулюється до

55 оптимального значення, щоб уникнути утворення вуглецю в реакторі другої стадії попереднього риформінгу, зокрема, до 350-500 °C, більш конкретно 380-480 °C. Даний реактор другої стадії попереднього риформінгу характеризується функціонуванням при більш низькому співвідношенні П/В 0,30-0,80, переважно 0,40-0,75, більш переважно 0,5-0,75, найбільш переважно 0,70; однак, при співвідношенні в середовищі водяної пари до співвідношення вищих вуглеводнів (S/HHC).

60

Як використовується в даному документі, термін "співвідношення водяної пари до співвідношення вищих вуглеводнів (S/HHC)" означає молярне співвідношення водяної пари (або води) до вищих вуглеводнів в заданому технологічному потоці, та де вищі вуглеводні представляють собою фракцію C2+ (C2-C6+) технологічного газу.

5 Як використовується в даному документі термін "загальне співвідношення водяної пари до вуглецю, загальне П/В" означає молярне співвідношення водяної пари (або води), що додається в процесі, до атомів вуглецю в будь-якому вуглеводні, що містить вуглець, за виключенням CO та CO<sub>2</sub>, який міститься у вуглеводневій вихідній сировині (перед розділенням).

10 Як використовується в даному документі термін "загальне співвідношення водяної пари до вуглецю вищих вуглеводнів, загальне S/HHC" означає молярне співвідношення водяної пари (або води), що додається в процесі, до атомів вуглецю в будь-якому вуглеводні, що містить вуглець, з 2 або більше атомами вуглецю (C2-C6+), який міститься у вуглеводневій вихідній сировині (перед розділенням).

15 Термін "попередній риформінг" та "реактор попереднього риформінгу", як використовується в даному документі, раніше та далі по тексту, означає процес парового риформінгу та парову установку для риформінгу, за допомогою яких вищі вуглеводні перетворюють в суміш метану, оксидів вуглецю та водню.

20 Як добре відомо кваліфікованому фахівцю в даній галузі, термін "попередній риформінг" не буде обмінюватись з паровим риформінгом або іншими процесами риформінгу, такими як паровий риформінг метану (SMR), автотермічний та/або вторинний риформінг. Попередній риформінг, як правило, проводять при температурах в діапазоні 375-650 °C, переважно в адіабатичному режимі в нерухомому шарі каталізатора, і його головною метою є видалення вуглеводнів вищих, ніж метан, в той час як паровий риформінг, який є наступною стадією, проводять при набагато більш високих температурах (700-1000 °C) та з основною метою отримання суміші з CO, CO<sub>2</sub> та H<sub>2</sub> (синтез-газ), прийнятної для подальших застосувань, таких як синтез Фішера Тропша.

Внаслідок цього, попередній риформінг відповідно до будь-якого із зазначених вище або нижче варіантів здійснення переважно проводять в адіабатичному режимі.

30 Не за способом за винаходом, який розкритий в даному документі, загальне П/В повинно становити більше 1, щоб забезпечити вільне функціонування вуглецю, що супроводжується збільшенням розміру обладнання заводу, та, таким чином, капітальних витрат за рахунок більшої кількості водяної пари, яка переноситься протягом всього процесу.

35 В конкретному варіанті здійснення, третій реактор попереднього риформінгу, який розташований нижче за потоком другого реактора попереднього риформінгу, може бути включеним для спеціального важкого газу сировини. Спеціальний огляд другого реактора попереднього риформінгу (та також щодо наступного(их) реактора(ів) попереднього риформінгу в серії) повинен бути приділений потенційному утворенню вуглецю з метану, який міг би утворюватись при високій температурі та при низьких загальних співвідношеннях П/В, які можуть з'явитись на виході з другого (або наступного(их) реактора(ів) попереднього риформінгу)

40 у випадку, коли загальна теплота реакції є екзотермічною в другому реакторі попереднього риформінгу.

Представлений винахід, таким чином, включає два (або більше) адіабатичних реактора попереднього риформінгу в серії з по-стадійним додаванням сировини, яка містить вуглеводень (тобто важкий природний газ), щоб уникнути утворення вуглецю в попередньому риформінгу, тоді як, в той самий час, підтримуючи низьке загальне співвідношення П/В. Кожен з реакторів

45 попереднього риформінгу функціонує при співвідношенні середовища S/HHC, та отримують безвуглецеве функціонування; зокрема перша стадія попереднього риформінгу (стадія (b)) проходить при 1,30-2,80, більш конкретно 1,50-2,00 або 1,60-1,80, розрахованих як співвідношення водяної пари до вуглецю вищих вуглеводнів, тоді як друга стадія попереднього риформінгу (стадія (c)), на додаток, проходить при більшому співвідношенні водяної пари до вуглецю вуглеводнів та, яке знаходиться в діапазоні 2,80-4,50, більш конкретно 3,00-4,50 або 3,50-3,60, розрахованих як співвідношення водяної пари до вуглецю вищих вуглеводнів.

В конкретному варіанті здійснення основний потік вуглеводневої вихідної сировини, сформований перед розділенням становить, щонайменше, 50 об. % від вуглеводневої вихідної сировини, переважно в діапазоні 50-90 % vol, переважно 60-80 % vol, більш переважно 70 об. %. Зокрема, прийнятний діапазон становить 30-70 об. %.

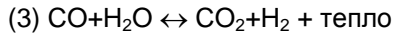
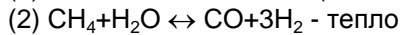
Варіант здійснення (ознака), в якому водяна пара додавання стадії (b) представляє собою водяну пару високого тиску з технологічної колони для відпарювання конденсату, яка розташована нижче за потоком стадії риформінгу (d), дозволяє видаляти небажані розчинені

60 гази, а також повторне використання технологічного конденсату, який утворюється в процесі

нижче за потоком, тим самим збільшуючи енергетичну ефективність процесу.

Конкретний варіант здійснення, в якому водяна пара додається виключно до основного потоку вуглеводневої вихідної сировини, яка поступає на стадію попереднього риформінгу зі стадії (b) (не окреме додавання водяної пари на стадії попереднього риформінгу зі стадії (c)), дає можливість не тільки отримувати високе співвідношення П/В на першій стадії попереднього риформінгу, але також включає простоту здійснення та більш низькі капітальні витрати, оскільки існує потреба в меншій кількості насосів та трубопроводів в процесі.

На другій стадії попереднього риформінгу вміст вищих вуглеводнів буде перетворено в водень, монооксид вуглецю, діоксид вуглецю та метан, відповідно до схем реакцій (1), (2) та (3) нижче.



Реакція (1) описує перетворення вищих вуглеводнів в CO та H<sub>2</sub>. Реакція (2) показує рівноважну реакцію риформінгу метану до CO та H<sub>2</sub>. Реакція (3) представляє собою зсув реакції.

Реакції (1) та (2) є ендотермічними, тоді як, реакція (3) є екзотермічною, але тепло, необхідне для реакцій (1) та (2) буде домінувати в даній ситуації. Коли реактор попереднього риформінгу представляє собою адіабатичний реактор, не відбувається надходження тепла, та, таким чином, спостерігається зниження температури при роботі з природним газом як сировиною.

При функціонуванні системи установки для риформінгу, є можливим утворення вуглецю на частинках каталізатора у випадку, коли функціонує без водяної пари, при занадто низькому співвідношенні водяної пари до вуглецю або при занадто високих температурах. Відкладання вуглецю всередині частинок буде зменшувати механічну міцність та збільшувати перепад тиску над шаром каталізатора, в той час як відкладення на зовнішній поверхні частинок частинки буде призводити до зниження активності.

Відкладання вуглецю в реакторі попереднього риформінгу є можливим у випадку низьких співвідношень водяної пари до вуглецю або, у випадку перегрівання сировини. Певна висока температура є необхідною для того, щоб отримати вимірювану каталітичну активність та перетворення вуглеводневої сировини, та, таким чином, запустити процес попереднього риформінгу, однак, занадто висока температура також в результаті може призвести до відкладання вуглецю, що, звичайно, є небажаним. Відповідно, суміш, отриману в результаті додавання водяної пари до основного потоку вуглеводневої вихідної сировини, попередньо нагрівають до температури сировини 380-480 °C перед введенням на стадію попереднього риформінгу зі стадії (b). Такий самий температурний діапазон може бути застосований до другої та необов'язково наступної стадій попереднього риформінгу.

На фігурі, яка додається, вуглеводнева вихідна сировина у вигляді природного газу 1, змішується з водневим потоком 2 та потім нагрівається на вогневому нагрівачі 10 перед введенням на гідродесульфуризацію (HDS) блок 20. десульфуризовану вуглеводневу вихідну сировину 3 потім розділяють на обхідний потік 4 та основний потік вуглеводневої вихідної сировини 5. Останній змішують з водяною парою 6 та нагрівають в теплообміннику 30 до прийнятної температури для проведення стадії попереднього риформінгу в першому блоці попереднього риформінгу 40. Таким чином, газ з реактору попереднього риформінгу 7 змішують з обхідним потоком 4, утворюючи комбінований потік 8, який потім передають на другу стадію попереднього риформінгу в блоці попереднього риформінгу 50. Таким чином, в кінці кінців, газ з реактору попереднього риформінгу 9 потім подають на стадію риформінгу нижче за потоком (не показано) для отримання синтез-газу.

Приклад

Відповідно до варіанту здійснення винаходу застосовують розділену конфігурацію подачі сировини та два реактора попереднього риформінгу в серії основного потоку вуглеводневої вихідної сировини. Таким чином, загальне співвідношення водяної пари до вуглецю підтримується низьким, однак, перший реактор попереднього риформінгу функціонує при високому співвідношенні водяної пари до вуглецю, та другий реактор попереднього риформінгу функціонує при низькому співвідношенні водяної пари до вуглецю, але все ж при високому співвідношенні водяної пари до вуглецю у вищих вуглеводнів.

В прикладі газ сировини має наступний склад:

		Нормальний	Важкий 1	Важкий 2
N <sub>2</sub>		3,5	1,68	0,85
CO				
CO <sub>2</sub>		0,5	0,02	6,11
CH <sub>4</sub>		90	75,47	58,93
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		3	13,62	15,55
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		1,5	6,29	10,51
iC4		0,2	0,72	1,53
nC4		0,3	1,43	2,97
iC5			0,27	0,86
nC5			0,26	0,79
C6+			0,16	1,9
Всього		100	100	100

Вихідна сировина з важким природним газом характеризується більшим, ніж 40 об. % вмістом вуглецю, який міститься у вищих вуглеводнів, так для газу 2 вміст є більшим, ніж 60 об. %, в той час як нормальний природний газ (в даному прикладі), містить тільки 6-7 об. % вуглецю вищих вуглеводнів.

Зокрема, для важкого 1 (важкого сировинного газу 1) вміст вуглецю в ННС становить 62, тоді як, загальний вміст вуглецю становить 138, що дає 45 об. %. Для важкого 2 (важкого сировинного газу 2) вміст вуглецю в ННС становить 106, тоді як, загальний вміст вуглецю становить 165, що, таким чином, дає 64 об. %.

Сировину з важким природним газом спочатку змішують з воднем та направляють в секцію десульфурації, будь-які органічні сполуки сірки в природному газі гідруються до форми H<sub>2</sub>S, потім H<sub>2</sub>S (вихідний вміст або отриманий шляхом гідрогенізації) видаляється з сировини природного газу за рахунок абсорбції на абсорбційній масі ZnO.

Попередній риформінг відбувається в першому (стадія (b)) та другому реакторі блоків попереднього риформінгу (стадія (c)). Дане рішення прийнято для того, щоб покращити використання технологічної пари та мінімізувати використання водяної пари, тим самим, підвищуючи ефективність використання енергії. Всі вищі вуглеводні, присутні в сировині, перетворюються в газ попереднього риформінгу, який складається в основному з CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO та CO<sub>2</sub>.

Обидва реактора попереднього риформінгу містять каталізатор попереднього риформінгу у вигляді нікелю, який містить каталізатор риформінг прийнятний для функціонування при температурах нижче 650 °C та для функціонування при низькому співвідношенні водяної пари до вуглецю.

Перед введенням в секцію попереднього риформінгу, десульфуровану сировину розділяють; 70 % сировини змішують з перегрітою НР водяною парою та насиченою водяною парою з технологічної колони для відпарювання конденсату, тим самим отримуючи бажане співвідношення водяна пара/вуглець. Газову суміш далі попередньо нагрівають до температури сировини в діапазоні 380-480 °C в теплообміннику перед надходженням в перший реактор попереднього риформінгу. Газ з реактору попереднього риформінгу потім змішують із залишковим десульфурованим газом перед переходом в другий реактор попереднього риформінгу. Таким чином, в кінці кінців газ з реактору попереднього риформінгу потім направляють далі в ATR установку для риформінгу та частину, яка залишилась, GTL завод.

Для конкретного прикладу сировини з важким газом 2 (важкий 2) співвідношення водяної пари до вуглецю в реакторах для попереднього риформінгу становить:

1-ий реактор для попереднього риформінгу,  
водяна пара/С (як НС) = 1,10, водяна пара/С (як ННС) = 1,74.

2-ий реактор для попереднього риформінгу  
водяна пара/С (як НС) = 0,70, водяна пара/С (як ННС) = 3,51.

В цілому  
водяна пара/С (як НС) = 0,78, водяна пара/С (як ННС) = 1,24.

Дана двостадійна схема риформінгу передбачає відсутність вуглецю на каталізаторі.

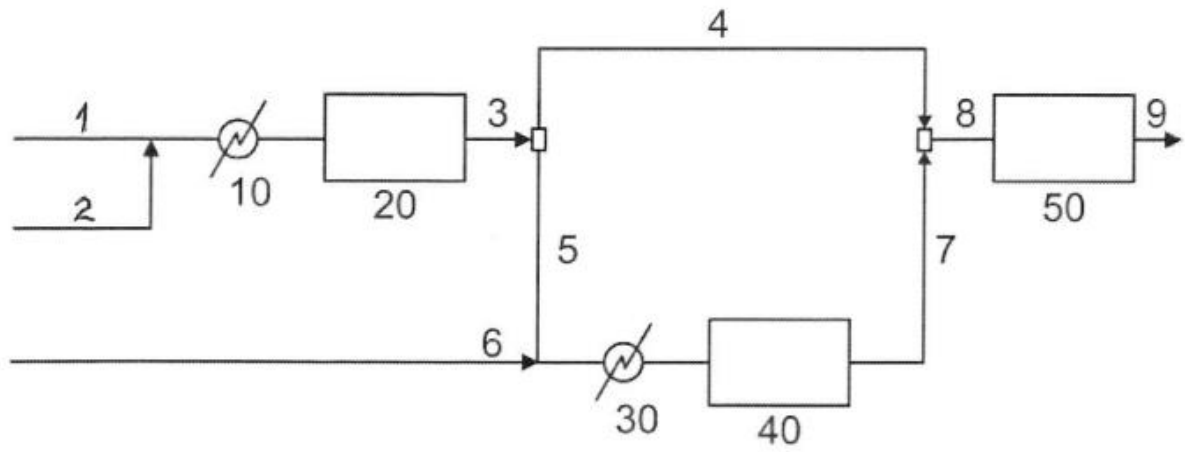
Якщо процес як одностадійний попередній риформінг із загальним П/В (як співвідношення НС), то технологічна схема повинен в результаті призвести до утворення вуглецю на каталізаторах попереднього риформінгу з вищих вуглеводнів.

Без способу за винаходом, загальне П/В повинно становити більше 1, щоб мати можливість

забезпечити функціонування вільне від вуглецю.

# ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 5 1. Спосіб отримання синтез-газу для застосування у виробництві хімічних сполук з вуглеводневої вихідної сировини, яка містить вуглеводні C2+ фракції, який включає наступні стадії, за якими:  
(а) вуглеводневу вихідну сировину розділяють на щонайменше два потоки, перший потік вуглеводневої сировини та другий потік вуглеводневої сировини у формі обхідного потоку вуглеводневої сировини;  
(b) додають пару до першого потоку вуглеводневої вихідної сировини та здійснюють попередній риформінг даного потоку до газу попереднього риформінгу, який містить метан, водень, монооксид вуглецю, діоксид вуглецю та вуглеводні C2+ фракції;  
(c) змішують обхідний потік вуглеводневої вихідної сировини зі стадії (а) з газом попереднього риформінгу зі стадії (b) та здійснюють попередній риформінг комбінованого таким чином газу до газу попереднього риформінгу, який містить метан, водень, монооксид вуглецю та діоксид вуглецю, де на стадії попереднього риформінгу (b) молярне співвідношення пара/вуглець є вищим, ніж молярне співвідношення пара/вуглець на стадії попереднього риформінгу (c);  
(d) здійснюють риформінг на стадії риформінгу газу попереднього риформінгу зі стадії (c) до синтез-газу, який містить водень, монооксид вуглецю та діоксид вуглецю.  
2. Спосіб за п. 1, який додатково включає стадію гідродесульфуризації - стадію видалення сполук сірки у вуглеводневій вихідній сировині - перед розділенням вуглеводневої сировини на стадії (а).  
3. Спосіб за п. 1, який додатково включає до стадії попереднього риформінгу - стадії (b) або (c) - стадію: гідродесульфуризації - стадію видалення сполук сірки в першому потоці вуглеводневої вихідної сировини або другому потоці вуглеводневої вихідної сировини, або обох.  
4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, в якому стадію попереднього риформінгу на стадії (b) здійснюють при молярному співвідношенні пари до вуглецю, яке знаходиться в діапазоні 0,60-1,30, в той час як стадію попереднього риформінгу на стадії (c) здійснюють при більш низькому молярному співвідношенні пари до вуглецю, та яке знаходиться в діапазоні 0,30-0,80.  
5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, в якому перший потік вуглеводневої вихідної сировини, який утворився після розділення становить щонайменше 30 об. % від вуглеводневої вихідної сировини.  
6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, в якому пара, яка додається на стадії (b), являє собою пару високого тиску з технологічної колони для відпарювання конденсату, яка розташована нижче за потоком стадії риформінгу (d).  
7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, в якому пару виключно додають до першого потоку вуглеводневої вихідної сировини, яка подається на стадію попереднього риформінгу, стадію (b).  
8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, в якому суміш, отриману в результаті додавання пари до першого потоку вуглеводневої вихідної сировини, попередньо нагрівають до температури сировини 380-480 °C перед введенням на стадію попереднього риформінгу, стадію (b).  
9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, в якому стадія попереднього риформінгу, або стадія (b), або (c), або обидві являють собою адіабатичний попередній риформінг в присутності каталізатора.  
10. Спосіб за п. 9, в якому каталізатор являє собою твердий нікель, який містить каталізатор парового риформінгу, прийнятний для функціонування при температурах нижче 650 °C.  
11. Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, в якому стадія риформінгу, стадія (d), складається з парового риформінгу метану (SMR), теплообмінного риформінгу (HER), автотермічного риформінгу (ATR), часткового каталітичного окиснення (CPO), некаталітичного часткового окиснення (POx), або їх комбінації.  
12. Спосіб за п. 11, в якому стадія риформінгу являє собою автотермічний риформінг (ATR) або часткове каталітичне окиснення (CPO), або некаталітичне часткове окиснення (POx).  
13. Спосіб за будь-яким з пп. 1-12, в якому синтез-газ зі стадії (d) піддають синтезу рідких вуглеводнів, включаючи синтез Фішера-Тропша та синтез бензину.  
14. Спосіб за п. 13, в якому залишковий газ або газ, що відходить з синтезу рідких вуглеводнів, повертають в цикл на стадію попереднього риформінгу (b), попереднього риформінгу стадії (c), стадію риформінгу (d), або їх комбінацію.  
15. Спосіб за будь-яким одним з пп. 1-14, де вуглеводневу вихідну сировину, яка містить вуглеводні C2+ фракції, вибирають з попутного газу або сланцевого газу, або попутного нафтового газу.



Фіг.

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,  
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601