



РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 142 325** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **B 01 D 53/00, C 01 B 3/38**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **99104472/12, 15.03.1999**

(24) Дата начала действия патента: **15.03.1999**

(46) Опубликовано: **10.12.1999**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **SU 1770266 A1, 23.10.92. SU 355210 A, 10.11.72. SU 593720 A, 25.02.78. DE 3512922 A1, 07.05.86. DE 3711482 A1, 01.06.88. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. - М.: Химия, 1973, с.342. Криваидин В.А. и др. Металлургическая теплотехника. - М.: Металлургия, 1986, с. 162-164. RU 2013737 C1, 30.05.94.**

Адрес для переписки:

**127562, Москва, ул.Каргопольская 12-60,
Патентному поверенному Корниенко Е.В.**

(71) Заявитель(и):

Сосна Михаил Хаймович

(72) Автор(ы):

Сосна М.Х.

(73) Патентообладатель(ли):

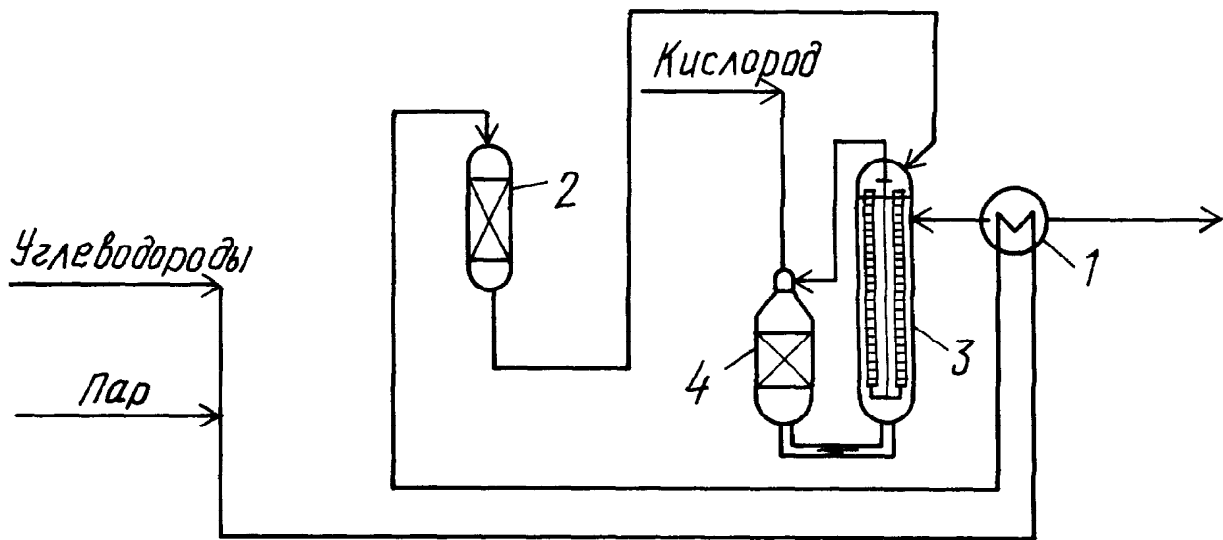
Сосна Михаил Хаймович

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области переработки природного газа под давлением методом парокислородной или паровоздушной конверсии углеводородов и может быть использовано на предприятиях химической и нефтехимической промышленности, производящих метанол, высшие спирты, водород и аммиак. Сущность способа переработки природного газа, включающего предварительную паровую каталитическую конверсию углеводородного сырья в адиабатическом реакторе, разложение полученной газовой смеси на стадии паровой конверсии в трубчатом конверторе и последующее

доразложение на стадии кислородной конверсии в шахтном реакторе в том, что для поддержания заданного температурного режима удельную поверхность теплообмена в трубчатом конверторе определяют по формуле. При этом температуру газовой смеси, получаемую после кислородной конверсии на выходе из межтрубного пространства, поддерживают в диапазоне 600-670°C, а температуру исходной пароуглеводородной смеси на входе в адиабатический реактор в диапазоне 580-650°C. Изобретение позволяет увеличить срок службы реакционных труб в 3-4 раза. 1 з.п. ф-лы, 1 ил.



RU 2 1 4 2 3 2 5 C 1

RU 2 1 4 2 3 2 5 C 1



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **99104472/12, 15.03.1999**

(24) Effective date for property rights: **15.03.1999**

(46) Date of publication: **10.12.1999**

Mail address:

**127562, Moskva, ul.Kargopol'skaja 12-60,
Patentnomu poverennomu Kornienko E.V.**

(71) Applicant(s):

Sosna Mikhail Khajmovich

(72) Inventor(s):

Sosna M.Kh.

(73) Proprietor(s):

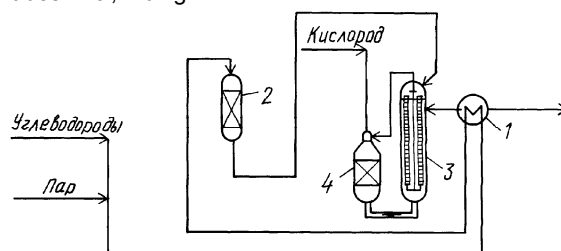
Sosna Mikhail Khajmovich

(54) **NATURAL GAS PROCESSING TECHNIQUE**

(57) Abstract:

FIELD: chemical and petrochemical industries.
SUBSTANCE: natural gas is processed under pressure by steam-oxygen or steam-air conversion of carbons to produce methanol, higher alcohols, and ammonia which involves catalytic steam pre-conversion of raw carbon in adiabatic reactor, decomposition of gas mixture obtained at steam conversion stage in tubular converter followed by secondary decomposition at oxygen stage in shaft reactor; specific area of heat-transfer surface in tubular converter is found from equation given in description of invention so as to maintain desired temperature conditions. Temperature of gas mixture obtained as result of oxygen

conversion at outlet from intertube space is maintained between 600 and 670 c and that of source steam-carbon mixture at adiabatic reactor inlet, between 580 and 650 C. This increases service life of reaction tubes by three or four times. EFFECT: improved service life of reaction tubes. 2 cl, 1 dwg



Предлагаемое изобретение относится к области парокислородной или паровоздушной конверсии углеводородов, в частности переработки природного газа под давлением, и может быть использовано на предприятиях химической и нефтехимической промышленности, производящих метанол, высшие спирты, водород и аммиак.

Известен способ получения водородсодержащего газа путем двухступенчатой каталитической конверсии углеводородного сырья, включающий предварительную паровую конверсию сырья в адиабатическом реакторе за счет физического тепла паросырьевой смеси, разложение полученной смеси на первой ступени конверсии за счет косвенного теплообмена в присутствии водяного пара и последующее разложение полученных продуктов на второй ступени в присутствии кислородсодержащего газа, при этом предварительную конверсию углеводородного сырья осуществляют при температуре на входе в адиабатический реактор, равной 540 - 570°C, с объемной скоростью 1000 - 1200 час⁻¹ и температурой газа на выходе из трубчатого конвертора после косвенного теплообмена 500 - 600°C (Патент SU C 01 B 3/38 N 1770266A1).

К недостаткам способа следует отнести низкие рабочие температуры металла реакционных труб на участках, близких к выходу греющего потока из трубчатого конвертора (500 - 550°C), что приводит из-за восстановительного характера греющего газа к разрушению реакционных труб за счет взаимодействия оксида углерода с водородом по реакции: $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}$.

Наличие в поверхностном слое металла свободного углерода приводит к значительным поверхностным напряжениям и к разрушению металла с образованием мелких частиц, т.е. происходит образование металлической пыли.

Кроме того, вследствие ограничения в температуре нагрева исходной парогазовой смеси перед адиабатическим реактором, значительно снижаются температуры исходной парогазовой смеси на входе в трубчатый конвертор и конвертированного газа после шахтного конвертора на выходе из межтрубного пространства трубчатого конвертора.

Технический результат изобретения состоит в увеличении срока службы реакционных труб.

Указанный результат достигается способом переработки природного газа с получением водородсодержащего газа, включающим предварительную паровую каталитическую конверсию углеводородного сырья в адиабатическом реакторе, разложение полученной газовой смеси на стадии паровой конверсии в трубчатом конверторе и последующее доразложение на стадии кислородной конверсии в шахтном реакторе, причем газовую смесь, получаемую после кислородной конверсии, предварительно подают в межтрубное пространство трубчатого конвертора, при этом удельную поверхность теплообмена в трубчатом конверторе определяют из следующей зависимости:

$$f = \frac{A \cdot \{C_0 + B_0 (\varphi_2)^{-m}\}}{\{[C_1 + (T_1 - T_2) 1/2] \cdot \{A_1 + B_1 [\varphi_1]^n\}\}}, \quad \frac{\text{м}^2 \text{ час}}{\text{мм}^3 \text{ П. Г.}}$$

где П.Г. - природный газ;

A - константа = (0.05 - 0.3), безразмерная;

C_0 - константа = $[(-1) - (-5.5)] \cdot 10^6$, ккал/1000 мм³П.Г.;

B_0 - константа = $(1.3 - 2.0) \cdot 10^6$, ккал/1000 мм³П.Г.;

m - константа = -2.2, безразмерная;

C_1 - константа = (200 - 350), °K;

B_1 - константа = (220 - 330), ккал/м²•час•°K;

A_1 - константа = (275 - 550), ккал/м²•час•°K;

n - константа = 0.75, безразмерная;

T_1 - температура входа смеси в реакционные трубы, °K;

T_2 - температура конвертированного газа на выходе из межтрубного пространства, °K;

φ_1 - параметрическая температура процесса, $(T_2 + T_1)/2 \cdot T_0$, безразмерная;

φ_2 - параметрическая температура конвертора, (T_2/T_0) , безразмерная;

Кроме того, температуру газовой смеси, получаемой после кислородной конверсии на выходе из межтрубного пространства, поддерживают в диапазоне 600 - 670°C, а температуру исходной пароводородной смеси на входе в адиабатический реактор в

диапазоне 580 - 650°C.

На чертеже представлена схема осуществления способа получения водородсодержащего газа.

Очищенное от сернистых соединений газообразное углеводородное сырье под давлением до 10 МПа смешивают с водородной фракцией и водяным паром, нагревают в теплообменнике 1 до 580 - 650°C за счет тепла потока конвертированного газа после шахтного конвертора 4 и направляют в адиабатический конвертор 2, загруженный никелевым катализатором на основе окиси алюминия, где за счет физического тепла парогазовой смеси происходит процесс паровой конверсии метана с образованием водорода и с одновременным охлаждением реакционной смеси до 515 - 540°C на выходе из конвертора.

После адиабатического конвертора реакционная смесь поступает в реакционные трубы трубчатого конвертора 3, загруженные никелевым катализатором, где происходит паровая конверсия метана за счет тепла потока конвертированного газа после шахтного конвертора 4 в процессе косвенного теплообмена. При этом температура металла реакционных труб не ниже 560 - 620°C, температура конвертированного газа после реакционных труб 640 - 750°C, а содержание остаточного метана в конвертированном газе 32 - 20%. Конвертированный газ после трубчатого конвертора 3 поступает в шахтный конвертор 4, где реагирует с потоком кислорода. При этом происходит нагрев реакционной смеси до 1450 - 1550°C, с этой температурой реакционная смесь поступает на слой никелевого катализатора, загруженного в шахтный конвертор 4, где и происходит конверсия остаточного после первичной паровой конверсии метана за счет физического тепла горячей реакционной смеси. Температура конвертированного газа на выходе из слоя катализатора шахтного конвертора составляет 1000 - 1075°C, а содержание остаточного метана в сухом конвертированном газе составляет 0.5 - 0.7%.

Горячий конвертированный газ после шахтного конвертора 4 поступает в межтрубное пространство трубчатого конвертора 3, где он охлаждается в процессе косвенного теплообмена, отдавая тепло на проведение паровой конверсии смеси, протекающей через реакционные трубы. Удельная поверхность теплообмена в трубчатом конверторе определена следующим образом:

$$f = \frac{A \cdot \{C_o + B_o (\varphi_2)^{-m}\}}{\{[C_1 + (T_1 - T_2)1/2] \cdot \{A_1 + B_1 [\varphi_1]^n\}\}},$$

и меняется от 12 до 50 м²·час/ 1000 нм³П.Г. Температура потока конвертированного газа после шахтного конвертора на выходе из межтрубного пространства реакционных труб 600 - 670°C. С этой температурой поток конвертированного газа используется для нагрева реакционной смеси после адиабатического парового реформинга до температуры 580 - 650 °C в трубчатом теплообменнике 1 до подачи его в адиабатический конвертор 2.

После охлаждения в трубчатом теплообменнике 1 до 430 - 550°C утилизируют тепло потока конвертированного газа и далее используют водородсодержащий газ либо в схеме производства метанола, либо аммиака и водорода.

Пример 1.

Газовая смесь состава, % об.: CH₄-94.084, CO₂-1.150, CO-0.011, H₂-3.751, N₂-0.948, Ar-0.056, с температурой 401.4°C, при соотношении пар : газ, равном 2.397, поступает в теплообменник 1, где нагревается до температуры 580°C за счет тепла потока конвертированного газа после межтрубного пространства трубчатого конвертора 3 и поступает в адиабатический реактор паровой конверсии 2, где за счет физического тепла

газовой смеси на никелевом катализаторе происходит процесс паровой конверсии с образованием водорода и окислов углерода с одновременным снижением температуры реакционной смеси на выходе из конвертора до 508.5°C. Газовая смесь после конвертора 2 при соотношении пар : газ=1.84, в пересчете на сухой газ, имеющей следующий состав, % об.: CH₄-71.125, CO₂-5.637, CO-0.148, H₂-22.281, N₂-0.765, Ar-0.045, подается в трубчатый конвертор 3, где на никелевом катализаторе за счет тепла конвертированного газа после конвертора второй ступени, передаваемого в процессе косвенного теплообмена, происходит процесс паровой конверсии с образованием газовой смеси, имеющей следующий состав в пересчете на сухой газ, CH₄-35.212, CO₂-9.407, CO-4.423, H₂-50.442, N₂-0.488, Ar-0.028. Соотношение в газовой смеси между водяным паром и сухой газовой смесью равно 1.01, а температура газовой смеси на выходе из реакционных труб равна 743°C. Температура металла реакционных труб не ниже 597°C. Удельная поверхность теплообмена в трубчатом конверторе, определенная по формуле:

$$f = \frac{A \cdot \{C_o + B_o (\varphi_2)^{-m}\}}{\{[C_1 + (T_1 - T_2)1/2] \cdot \{A_1 + B_1 [\varphi_1]^n\}\}},$$

составляет 21.7 м²•час/ 1000 нм³ П.Г. После реакционных труб горячий конвертированный газ подают в шахтный реактор второй ступени 4, сюда же подают технический кислород в соотношении кислород : природный газ, равном 0.458. Температура конвертированного газа после шахтного конвертора 1003.5°C, соотношение пар : газ на выходе - 0.631, а состав конвертированного газа в пересчете на сухой газ, %об.: CH₄-0.5, CO₂-9.621, CO-19.249, H₂-70.282, N₂-0.292, Ar-0.056. После шахтного конвертора второй ступени 4 горячий конвертированный газ поступает в межтрубное пространство трубчатого конвертора 3, где в результате косвенного теплообмена с реакционными трубами происходит его охлаждение до 600°C. С этой температурой конвертированный газ подают в теплообменник 1 для нагрева газовой смеси до температуры 580°C.

Пример 2.

Газовая смесь под давлением 36 атм состава, %об.: CH₄-94.085, CO₂-1.153, CO-0.007, H₂-3.751, N₂-0.948, Ar-0.056, с температурой 401.2°C, при соотношении пар : газ, равном 3.296, поступает в теплообменник 1, где нагревается до температуры 650°C за счет тепла потока конвертированного газа после межтрубного пространства трубчатого конвертора 3 и поступает в адиабатический реактор паровой конверсии 2, где за счет физического тепла газовой смеси на никелевом катализаторе происходит процесс паровой конверсии с образованием водорода и окислов углерода с одновременным снижением температуры реакционной смеси на выходе из конвертора до 541.1°C. Газовая смесь после конвертора 2 при соотношении пар : газ=2.118, в пересчете на сухой газ, имеющей следующий состав, %об.: CH₄-57.000, CO₂-8.297, CO-0.358, H₂-33.653, N₂-0.653, Ar-0.039, подается в трубчатый конвертор 3, где на никелевом катализаторе за счет тепла конвертированного газа после конвертора второй ступени происходит процесс паровой конверсии с образованием газовой смеси, имеющей следующий состав в пересчете на сухой газ, CH₄-32.509, CO₂-10.589, CO-3.622, H₂-52.787, N₂-0.465, Ar-0.028. Соотношение в газовой смеси между водяным паром и сухой газовой смесью равно 1.38, а температура газовой смеси на выходе из реакционных труб равна 727.8°C. Температура металла реакционных труб не ниже 636°C. Удельная поверхность теплообмена в трубчатом конверторе, определенная по формуле:

$$f = \frac{A \cdot \{C_o + B_o (\varphi_2)^{-m}\}}{\{[C_1 + (T_1 - T_2)1/2] \cdot \{A_1 + B_1 [\varphi_1]^n\}\}},$$

составляет 14.8 м²•час /1000 нм³ П.Г. После реакционных труб горячий конвертированный газ подают в шахтный реактор второй ступени 4, сюда же подают

технический кислород в соотношении кислород : природный газ, равном 0.453.

Температура конвертированного газа после шахтного конвертора 973.4°C, соотношение пар : газ на выходе - 0.861, а состав конвертированного газа в пересчете на сухой газ, %об.: CH₄-0.5, CO₂-11.835, CO-16.318, H₂-71.007, N₂-0.285, Ar-0.055. После шахтного конвертора второй ступени 4 горячий конвертированный газ поступает в межтрубное пространство трубчатого конвертора 3, где в результате косвенного теплообмена с реакционными трубами происходит его охлаждение до 670°C. С этой температурой конвертированный газ подают в теплообменник 1 для нагрева газовой смеси до температуры 650°C.

Предлагаемый способ обеспечивает на всей длине реакционных труб и чехлов вокруг них отсутствие участков с температурой металла ниже, чем 575°C. Выше этой температуры константа равновесия реакции образования свободного углерода очень мала, что теоретически исключает возможность протекания процесса. Таким образом, увеличивается срок службы реакционных труб в 3 - 4 раза.

Формула изобретения

1. Способ переработки природного газа, включающий предварительную паровую каталитическую конверсию углеводородного сырья в адиабатическом реакторе, разложение полученной газовой смеси на стадии паровой конверсии в трубчатом конверторе и последующее доразложение на стадии кислородной конверсии в шахтном реакторе, причем газovou смесь, получаемую после кислородной конверсии, предварительно подают в межтрубное пространство трубчатого конвертора, отличающийся тем, что удельную поверхность теплообмена в трубчатом конверторе определяют из следующей зависимости:

$$f = \frac{A \cdot \{C_0 + B_0 (\varphi_2)^{-m}\}}{\{[C_1 + (T_1 - T_2) 1/2] \cdot [A_1 + B_1 (\varphi_1)^n]\}}, \frac{м^2 \cdot ч}{нм^3 \cdot П. Г.}$$

где П.Г. - природный газ;

A - константа = (0,05 - 0,3), безразмерная;

C₀ - константа = [(-1) - (-5,5)] • 10⁶, ккал/1000 нм³ П.Г.;

B₀ - константа = (1,3 - 2,0) • 10⁶, ккал/1000 нм³ П.Г.;

m - константа = -2,2, безразмерная;

C₁ - константа = (200 - 350), °K;

B₁ - константа = (220 - 330), ккал/м².ч.°K;

A₁ - константа = (275 - 550), ккал/м².ч.°K;

n - константа = 0,75, безразмерная;

T₁ - температура входа смеси в реакционные трубы, °K;

T₂ - температура конвертированного газа на выходе из межтрубного пространства, °K;

φ₁ - параметрическая температура процесса, (T₂ + T₁)/2 • T₀, безразмерная;

φ₂ - параметрическая температура конвертора, (T₂/T₀), безразмерная.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что температуру газовой смеси, получаемую после кислородной конверсии на выходе из межтрубного пространства, поддерживают в диапазоне 600 - 670°C, а температуру исходной пароуглеводородной смеси на входе в адиабатический реактор в диапазоне 580 - 650°C.