

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202391770 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.10.23

(51) Int. Cl. C01B 3/38 (2006.01)
C25B 1/04 (2021.01)
C07C 29/151 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2021.12.18

(54) СПОСОБ И УСТАНОВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА

(31) 20216623.7

(72) Изобретатель:

(32) 2020.12.22

Мортенсен Петер Мельгаард, Бёгилд
Хансен Джон (DK)

(33) EP

(86) PCT/EP2021/086678

(74) Представитель:

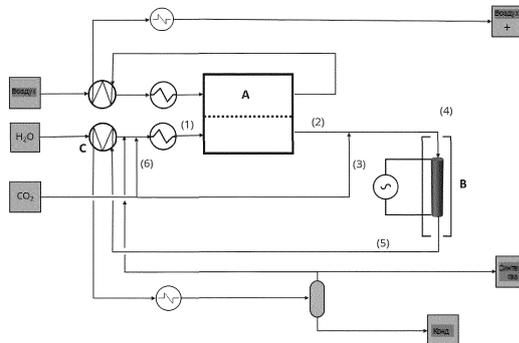
(87) WO 2022/136200 2022.06.30

Беляева Е.Н. (BY)

(71) Заявитель:

ТОПСЕЭ А/С (DK)

(57) Настоящее изобретение описывает способ комбинирования электролиза, предпочтительно ТОЭ, с риформингом, предпочтительно ЭПРМ, для получения синтез-газа с высоким содержанием монооксида углерода (CO), обеспечивающего некоторые синергетические эффекты и преодолевающего некоторые ограничения технологии ТОЭ.



A1

202391770

202391770

A1

Способ и установка для получения синтез-газа

Область применения

Настоящее изобретение относится к усовершенствованному способу и установке для получения синтез-газа.

Уровень техники

В настоящее время наблюдается рост заинтересованности в применении возобновляемых источников энергии для производства топлива и химических реагентов. Для продуктов, содержащих углерод, таких как, например, метанол или углеводороды, в качестве сырья может выступать CO_2 , вода и электроэнергия.

В этом случае синтез-газ может просто состоять из CO_2 и водорода, получаемого путем электролиза воды.

Если синтез-газ также содержит монооксид углерода, он будет обладать более высокой реакционной способностью в силу кинетического и термодинамического равновесия. В случае с синтезом Фишера-Тропша используемые катализаторы на основе кобальта CO_2 в действительности не обладают реакционной способностью и не могут использоваться в качестве сырья.

Газ, содержащий CO , можно получить путем реакции водорода с CO_2 в реакторе для проведения реакции обратной конверсии водяного газа (RWGS) в рамках реакции:



При этом «лишний» кислород удаляют в виде воды. Реакция RWGS является умеренно эндотермической, и, таким образом, для обеспечения приемлемой конверсии должна проводиться при повышенной температуре. Технологическая платформа эПРМ, разработанная компанией Haldor Topsoe A/S (HTAS), представляет собой отличный способ проведения RWGS.

При этом синтез-газ, содержащий монооксид углерода, также можно очень эффективно получать путем совместного электролиза CO_2 и пара в твердооксидном электролизере.

Таким образом, настоящее изобретение описывает способ комбинирования электролиза, предпочтительно в рамках твердооксидного электролиза, и риформинга, предпочтительно технологии эПРМ, для получения синтез-газа с высоким содержанием монооксида углерода (CO), предпочтительно содержащего более 5 мол.% CO, обеспечивающего несколько видов синергии и позволяющего преодолеть некоторые ограничения технологии твердооксидного электролиза, как описано в разделах ниже. Под синтетическим газом с высоким содержанием монооксида углерода, синтез-газом с высоким содержанием монооксида углерода или вторым технологическим потоком (5) с высоким содержанием монооксида углерода понимают газовую смесь, предпочтительно содержащую, по меньшей мере, CO и H₂ в соотношении H₂/CO, равном 4 или ниже, как, например, 3, 2 или 1.

В документе EP 2491998 описан способ получения синтез-газа из CO₂ и воды с помощью электрической энергии, при этом водород сначала получают за счет электролиза пара, который затем частично используют для преобразования CO₂ в рамках реакции обратной конверсии водяного газа (реакция RWGS) и получения CO.

В документе EP 2491998 B1 не раскрыты эксплуатационные ограничения для высокотемпературного совместного электролиза, поскольку предметом документа является лишь электролиз пара, а также в нем не рассматривается риск образования углерода в реакторе обратной конверсии водяного газа с электрическим нагревом (RWGS) или даже указанный рекуператор сырья/выходов после реактора RWGS, являющийся предметом настоящего изобретения, который обеспечивает устранение проблем, связанных с углеродом, а также минимизирует содержание образующегося в процессе метана.

Документ EP3472370 раскрывает технологическую схему для получения синтез-газа из CO₂ и H₂O с совместным электролизом, а также соответствующий способ получения синтез-газа с использованием, по меньшей мере, одного блока электролиза. Высокотемпературный электролизер, а именно твердооксидный электролизер (ТОЭ), для получения из H₂O и CO₂ газов, содержащих H₂ и CO, посредством электролиза (совместного электролиза) обычно работает при максимальных рабочих температурах порядка 850 - 865°C. Более высокие рабочие температуры в случае с ТОЭ невозможны, главным образом в силу материаловедческих причин. В документе указано, что помимо степени

разложения H_2O и CO_2 в результате электролиза, на качество получаемого газа в первую очередь влияет химическое равновесие, которое зависит от температуры и давления. Дальнейшее влияние на качество газа при совместном электролизе не рассматривается.

Документ EP3472370B1 не раскрывает синергию при использовании технологии эПРМ, которая реализуется непосредственно следом за ТОЭ, как предусмотрено настоящим изобретением, которая позволяет решить сложности, связанные с образованием углерода, которые ограничивают режим работы, а также конверсию метана, который может образовываться в ТОЭ.

В частности, использование эПРМ позволяет обеспечить обратную конверсию водяного газа и паровой риформинг метана при высоких температурах, а использование котла далее по ходу процесса позволяет устранить любые проблемы с металлическим пылеобразованием при охлаждении газа с высоким содержанием CO .

Краткое описание чертежей

На Фигуре 1 показан общий вид установки и способа по настоящему изобретению.

В документе используются следующие номера позиций:

- (1) Первый сырьевой поток
- (2) Первый технологический поток
- (3) Поток CO_2 по ходу процесса перед установкой риформинга
- (4) Второй сырьевой поток
- (5) Второй технологический поток
- (6) Поток CO_2 по ходу процесса перед электролизером
- (A) Электролизер, например, ТОЭ
- (B) Установка риформинга, например, эПРМ (парового риформинга метана с использованием электрического тока)
- (C) Теплообменник, например, котел

На Фигуре 2 показан предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения, в котором добавлен поток, содержащий углерод (или поток C , или поток ввода углерода), который можно использовать в качестве совместного сырья с потоком (3) с высоким содержанием углерода.

На Фигуре 3 показан другой предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения, в котором добавляют поток, содержащий углерод (или поток С, или поток ввода углерода), при необходимости, предварительно обработанный и затем разделенный между потоками (3) и (6).

На Фигуре 4 представлен пример общего вида, представленного на Фигуре 1, где синтез-газ используют для получения метанола.

Определения

Реакция Будуара – это окислительно-восстановительная реакция смеси монооксида углерода и диоксида углерода при заданной температуре. Она представляет собой диспропорционирование монооксида углерода на углекислый газ и графит или его обратную реакцию: $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$

Реакция Будуара с образованием углекислого газа и углерода является экзотермической при любых температурах. Тем не менее, стандартная энтальпия реакции Будуара с повышением температуры становится менее отрицательной. В то время как энтальпия образования CO_2 выше, чем у CO , энтропия образования значительно ниже. Следовательно, стандартная свободная энергия образования CO_2 из составляющих его элементов практически постоянна и не зависит от температуры, а свободная энергия образования CO уменьшается с температурой. При высоких температурах прямая реакция становится эндергонической, в результате чего создаются более благоприятные условия для (экзергонической) обратной реакции по отношению к CO , хотя при этом прямая реакция все еще экзотермична.

Следствием изменения константы равновесия с температурой является то, что при охлаждении смеси ниже определенной температуры, газ, содержащий CO , может образовывать элементарный углерод. Расчет термодинамической активности углерода выполняется для смеси CO/CO_2 с использованием известных значений парциального давления для каждого соединения и значения константы равновесия реакции. Например, в восстановительной среде с высокой температурой монооксид углерода представляет собой стабильный оксид углерода. Когда газ с высоким содержанием CO охлаждают до точки, когда активность углерода превышает 1,0, может происходить реакция Будуара. Оксид углерода затем стремится диспропорционироваться на диоксид углерода и графит. При промышленном катализе образование углерода (также именуемое коксованием)

может привести к серьезному и даже необратимому повреждению катализаторов, слоев катализатора или теплообменного оборудования.

Совместный электролиз означает одновременный электролиз CO_2 и H_2O . Для получения из углекислого газа (CO_2) монооксида углерода (CO) путем электролиза может использоваться ТОЭ. Если при этом одновременно подвергать электролизу воду, образуется смесь водорода и CO . Эта смесь, называемая синтез-газом, является начальной точкой для целого ряда видов синтеза углеводородов в химической промышленности. Таким образом, синтетическим путем можно получать жидкое транспортное топливо. Если электричество получено с использованием ветряных турбин или солнечных батарей, выбросов CO_2 при производстве топлива не происходит.

Синтез-газ с **высоким содержанием монооксида углерода (CO)** предпочтительно содержит более 5 мол.% CO , а также, по меньшей мере, H_2 и CO в предпочтительном соотношении H_2/CO , равном 4 или ниже, наиболее предпочтительно в соотношении 3, 2 или 1.

Поток с **высоким содержанием диоксида углерода (CO_2)**, такой как поток (3) или (6), предпочтительно содержит, по меньшей мере, 25 мол.% или, по меньшей мере, 30 мол.% или, по меньшей мере, 35 мол.% или, по меньшей мере, 40 мол.% или, по меньшей мере, 45 мол.% или, по меньшей мере, 50 мол.% или, по меньшей мере, 55 мол.% или, по меньшей мере, 60 мол.% или, по меньшей мере, 65 мол.% или, по меньшей мере, 70 мол.% или, по меньшей мере, 75 мол.% или, по меньшей мере, 80 мол.% или, по меньшей мере, 85 мол.% или, по меньшей мере, 90 мол.% или, по меньшей мере, 95 мол.% или до 100 мол.% CO_2 . Поток (3) по сравнению с потоком (6) предпочтительно содержит более высокий относительный процент CO_2 . Указанный поток (3,6) с высоким содержанием CO_2 может смешиваться с потоком ввода углерода или потоком C и, тем самым, может содержать в себя другие компоненты, отличные от CO_2 .

Поток ввода углерода или **C поток** получают из побочных продуктов процесса синтеза, реализованного в соответствии с настоящим изобретением, например, путем синтеза Фишера-Тропша или синтеза метанола. В зависимости от происхождения поток C может содержать углеводороды, CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , спирты, кетоны и/или другие побочные продукты указанного процесса синтеза.

«Теплообменник» означает систему, которую используют для переноса тепла между двумя или более жидкостями. Теплообменники используют как в процессах охлаждения, так и при нагревании. Жидкости могут быть разделены твердой стенкой, которая предотвращает их смешивание, либо могут непосредственно контактировать друг с другом. В частности, «теплообменник» означает котел, под которым понимается механическая конструкция, в которой горячий газ может осуществлять теплообмен с жидкой водой, и таким образом горячий газ охлаждают, а жидкая вода испаряется в виде пара. Такая конфигурация предпочтительна для быстрого охлаждения газа из-за достижимых высоких значений теплообмена.

Поток с высоким содержанием водорода, как например, первый технологический поток (2) предпочтительно содержит, по меньшей мере, 25 мол.% или, по меньшей мере, 30 мол.% или, по меньшей мере, 35 мол.% или, по меньшей мере, 40 мол.% или, по меньшей мере, 45 мол.% или, по меньшей мере, 50 мол.% или, по меньшей мере, 55 мол.% или, по меньшей мере, 60 мол.% или, по меньшей мере, 65 мол.% или, по меньшей мере, 70 мол.% или, по меньшей мере, 75 мол.% или, по меньшей мере, 80 мол.% или, по меньшей мере, 85 мол.% или, по меньшей мере, 90 мол.% или, по меньшей мере, 95 мол.% или до 100 мол.% H_2 .

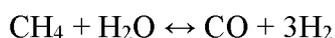
Электролиз означает метод, при котором постоянный электрический ток используют для запуска химической реакции, которая при иных обстоятельствах была бы самопроизвольной. Электролиз имеет промышленное значение как этап отделения элементов из природных источников, таких как руды, с использованием электролизера. Напряжение, которое необходимо для протекания электролиза, называется потенциалом разложения.

эПРМ означает установку риформинга с электрическим нагревом. Установка риформинга с электрическим нагревом предпочтительно состоит из корпуса, в котором находится структурированный катализатор, причем структурированный катализатор содержит макроскопическую структуру электропроводящего материала. Макроскопическая структура выступает опорой для керамического покрытия, причем на указанное керамическое покрытие нанесен каталитически активный материал. Стадия риформинга в данном аспекте включает в себя дополнительную стадию подачи электроэнергии через электрические проводники, соединяющие источник электропитания, расположенный снаружи

указанного корпуса, с указанным структурированным катализатором, позволяя электрическому току проходить через указанный материал макроскопической структуры, тем самым нагревая, по меньшей мере, часть структурированного катализатора до температуры, по меньшей мере, 500°C.

Соответственно, электроэнергию, подаваемую на установку риформинга с электрическим нагревом, получают из возобновляемого источника энергии.

Структурированный катализатор для установки риформинга с электрическим нагревом предназначен для парового риформинга. Указанная реакция протекает в соответствии со следующими реакциями:



Структурированный катализатор состоит из металлической структуры, керамической фазы и активной фазы. Металлическая структура может представлять собой сплав FeCrAl, Alnico или аналогичные сплавы. Керамическая фаза может представлять собой Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , CaAl_2O_4 , ZrO_2 , оксиды иттрия или их комбинацию. В качестве каталитически активного материала может выступать Ni, Ru, Rh, Ir или их комбинация.

В одном из вариантов осуществления макроскопическая(-ие) структура(-ы) имеет(-ют) множество параллельных каналов, множество непараллельных каналов и/или множество лабиринтных каналов. Каналы имеют стенки, ограничивающие каналы. Могут использоваться несколько различных форм и видов макроскопической структуры при условии, что площадь поверхности структурированного катализатора, подвергающаяся воздействию газа, является максимально обширной.

Обменник подачи/потока означает теплообменник, используемый для осуществления теплообмена между входом и выходом устройства, и в рамках настоящего изобретения используют для предварительного нагрева газа, подаваемого в ТОЭ/электролизер.

Металлическое пылеобразование/образование нагара означает форму коррозии, которая возникает, когда чувствительные материалы подвергаются воздействию сред с высоким содержанием углерода. Коррозия проявляется в виде

распада цельного металла на металлический порошок. Предполагаемый механизм – это, в первую очередь, осаждение графитового слоя на поверхности металла, обычно из оксида углерода (СО) в паровой фазе. Считается, что этот графитовый слой образует метастабильную разновидность M_3C (где М – металл), которая мигрирует от поверхности металла. Однако в некоторых режимах отсутствуют частицы M_3C , что указывает на прямой перенос атомов металла в слой графита. Как правило, для металлического пылеобразования характерна высокая температура (300 - 850 °С). На основе общего знания химии можно сделать вывод, что при более низких температурах скорость реакции образования метастабильных соединений M_3C слишком низкая, чтобы рассматриваться в качестве значимого фактора, а при гораздо более высоких температурах графитовый слой нестабилен, и, соответственно, осаждения СО не происходит (по меньшей мере, в сколько-нибудь заметной степени). Существует несколько предлагаемых методов предотвращения или уменьшения металлического пылеобразования; наиболее распространенными, по всей видимости, являются алюминидные покрытия, легированные медью с добавлением пара.

Чистый СО означает газовый поток с концентрацией СО >90%, предпочтительно >95%, или еще более предпочтительно >98%, или до 100%.

«**Давление**» (Р) означает манометрическое давление и измеряется в барах (изб.). Избыточное давление представляет собой давление относительно атмосферного давления и является положительным для давлений, превышающих атмосферное, и отрицательными для давлений ниже него. Разница между барами и барами (изб.) – это разница по сравнению с рассматриваемым исходным показателем. Давление всегда измеряется относительно исходного значения и соответствует значению, определенному при помощи прибора для измерения давления. Если исходное значение при измерении давления обозначает вакуум, мы получаем абсолютное давление и измеряем его исключительно в барах. Если исходным является атмосферное давление, то давление указывается в барах (изб.).

Восстановительный агент (также именуемый редуцантом или восстановителем) обозначает элемент или соединение, которое теряет (или «отдает») электрон получателю электрона (окислителю) в рамках окислительно-восстановительной химической реакции. Таким образом, восстановительный агент окисляется, когда теряет электроны в рамках окислительно-восстановительной

реакции. Восстановители «восстанавливают» окислители (т.е. окисляются ими). Окислители «окисляют» восстановители (т.е. восстанавливаются ими).

Под **технологией риформинга** понимают технологию химической реакции, которая подходит для получения синтез-газа, содержащего CO и H₂, обычно из газовых смесей, содержащих метан и пар. Указанная технология риформинга обеспечивает возможность протекания эндотермической реакции между CH₄ и H₂O по формуле: $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$, при этом реакция обратной конверсии водяного газа реализуется по формуле $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$. Конкретные варианты осуществления такой технологии включают в себя трубчатый риформинг, также известный как технология парового риформинга метана, который, как правило, предусматривает внешний нагрев трубок, заполненных катализатором, для протекания реакций. Другие варианты осуществления включают в себя установки риформинга теплообменного типа, в которых горячий технологический газ обычно используют для нагрева трубок реактора, заполненных частицами катализатора. Другие варианты осуществления включают в себя реакторы с электрическим нагревом, такие как эПРМ, где электричество используют в качестве источника энергии для протекания эндотермических реакций. В этом случае в качестве технических решений был использован резистивный и индукционный нагрев.

ТООЭ означает твердооксидный электролизер, т.е. твердооксидный топливный элемент, который работает в регенеративном режиме для обеспечения электролиза воды (и/или углекислого газа) с использованием твердооксидного или керамического электролита, проводящего ионы кислорода, для получения газообразного водорода (и/или монооксида углерода) и кислорода.

ПРМ означает паровой риформинг метана и представляет собой способ получения синтез-газа (водорода и монооксида углерода) за счет реакции углеводородов с водой. Как правило, в качестве сырья выступает природный газ. Основное предназначение данной технологии – получение водорода. Реакция представлена следующим равновесием: $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$.

Реакция является в значительной степени эндотермической (потребляется тепло, $\Delta H_r = 206$ кДж/мол.) и проводится в реакторе риформинга, где смесь пара и метана под высоким давлением вступает в контакт, как правило, с никелевым

катализатором. Катализаторы с высоким соотношением площади поверхности к объему являются предпочтительными из-за ограничений диффузии из-за высокой рабочей температуры.

Дополнительный водород можно получить в рамках реакции обратной конверсии водяного газа путем обработки оксида углерода, образующегося в результате парового риформинга, водой: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Указанная реакция слабо экзотермична (выделяется тепло, $\Delta H_r = -41$ кДж/мол.).

Описание

Настоящее изобретение относится к способу получения синтез-газа с высоким содержанием СО, предпочтительно путем объединения, по меньшей мере, одного ТОО с, по меньшей мере, одной ЭПРМ и, по меньшей мере, одним котлом. Настоящее изобретение также относится к установке для осуществления указанного способа.

Способ получения синтез-газа, содержащего СО, согласно настоящему изобретению включает в себя следующие стадии:

- a) первый сырьевой поток (1), содержащий пар и водород, частично преобразуют в первый технологический поток (2) с высоким содержанием водорода путем электролиза (А);
- b) первый технологический поток (2), образующий второй сырьевой поток (4), который преобразуют во второй технологический поток (5) с высоким содержанием СО на этапе (В) риформинга;
- c) указанный второй технологический поток (5), содержащий синтез-газ с высоким содержанием монооксида углерода и пар, охлаждают (С), с получением другого потока, содержащего пар, который прямо или косвенно поступает в указанный первый сырьевой поток (1), причем молярное отношение H_2 и СО в указанном втором технологическом потоке (5) ниже 4,5, и причем, по меньшей мере, один из i) первого сырьевого потока (1) или ii) первого технологического потока (2) смешивают с потоком с высоким содержанием CO_2 (3,6).

В особенно предпочтительном варианте первый сырьевой поток (1), содержащий пар и водород, смешивают с потоком (6) с высоким содержанием CO_2 ,

и затем частично преобразуют в первый технологический поток с высоким содержанием водорода (2) путем электролиза (А);

В другом особенно предпочтительном варианте осуществления первый технологический поток (2) смешивают с потоком (3) с высоким содержанием CO_2 , после чего из него образуется второй сырьевой поток (4), который на этапе (В) риформинга преобразуют во второй технологический поток (5) с высоким содержанием CO ;

В еще одном особенно предпочтительном варианте осуществления как первый сырьевой поток (1), так и первый технологический поток (2) смешивают с потоком (3,6) с высоким содержанием CO_2 .

Первый сырьевой поток (1) также может содержать CO . В частности, относительно этапа с), под 1) наиболее предпочтительно непосредственно понимать, что поток пара из теплообменника поступает непосредственно в первый сырьевой поток, а под 2) наиболее предпочтительно косвенно понимать, что пар сначала собирают, например, в паросборнике, и затем пар поступает в первый сырьевой поток, регулируемый из паросборника. Указанный паросборник также может собирать пар из других блоков производства пара. Паросборник в перспективе может выполнять несколько других функций для установки, относящейся к настоящему изобретению, например:

- 1) пар из контура синтеза метанола в установке, являющейся предметом настоящего изобретения, также может подаваться в указанный паросборник вместе с паром из указанного теплообменника. В этом случае по массе можно оценить, что, по меньшей мере, основная часть пара, например, от 65% до 100% указанного первого сырьевого потока (1), поступает из указанного теплообменника, и/или
- 2) пар из процесса Фишера-Тропша в установке, являющейся предметом настоящего изобретения, также может подаваться в указанный паросборник вместе с паром из указанного теплообменника. В этом случае по массе также можно оценить, что, по меньшей мере, основная часть пара, например, от 65% до 100% указанного первого сырьевого потока (1) поступает из указанного теплообменника.

Что касается способа по настоящему изобретению, то, хотя совместный электролиз с применением ТООЭ и является очень эффективной технологией

получения синтез-газа, в настоящее время при применении наиболее экономически эффективных элементов с использованием в качестве катодов никелевых керметов возникают две проблемы:

- 1) Преобразование особенно CO_2 за каждый прогон должно быть ограничено из-за риска образования углерода в штабелях, особенно из-за реакции Будуара, а также из-за реакции восстановления CO , которая усугубляется ограничениями по диффузии в электродах, и в то же время
- 2) производство в катодном отделении метана, который является инертным газом, в последующих процессах синтеза, требует более высокого рабочего давления и более высоких потерь продувочного газа.

Еще одна проблема заключается в следующем:

- 3) вероятность металлического запыливания/нагарообразования в теплообменнике подачи/выхода, обычно используемом для предварительного нагрева исходного газа в ТОЭ.

Посредством добавления, по меньшей мере, части подаваемого CO_2 после, по меньшей мере, одного ТОЭ (А) непосредственно к, по меньшей мере, одной ЭПРМ (В), расположенной далее по ходу процесса, например, предпочтительно расположенной последовательно с ТОЭ, эти проблемы могут быть устранены, поскольку окончательная конверсия CO_2 происходит при повышенной температуре, намного превышающей температуру Будуара (и восстановления CO) в монолитах ЭПРМ, где ограничения по диффузии также отсутствуют. Кроме того, ЭПРМ обеспечит преобразование в синтез-газ практически всего вырабатываемого в ТОЭ метана. Риска металлического запыливания/нагарообразования в теплообменнике (С), предпочтительно в котле, можно избежать за счет мгновенного охлаждения синтез-газа в котле, что, напротив, имеет дополнительный синергетический эффект, заключающийся в том, что он может генерировать пар для подачи в ТОЭ.

В большей части литературы вышеуказанные проблемы не рассматривались, но альтернативными решениями вышеупомянутых проблем были бы следующие:

- 1) ограничить объем конверсии в ТОЭ, что обеспечит увеличение потребления энергии, поскольку питательную воду необходимо повторно испарять.
- 2) можно решить проблему, используя все керамические катоды и теплообменники, но это нерентабельно, по меньшей мере, на сегодняшний день.
- 3) можно хотя бы в некоторой степени уменьшить проблему за счет использования дорогих сплавов в теплообменнике подачи/выхода.

Тем не менее, вышеупомянутые альтернативные решения по-прежнему будут приводить к повышенному образованию побочного продукта метана.

Предпочтительный вариант установки согласно настоящему изобретению включает ТОЭ с электрическим предварительным нагревателем на стороне подачи топлива и теплообменником отходящего потока на стороне воздуха. ТОЭ будет работать при температуре приблизительно от 700 до 825°C. Затем весь или часть CO₂ добавляют в эПРМ, предпочтительно последовательно с ТОЭ. эПРМ будет работать при температуре на выходе от 950 до 1050 °C. После эПРМ выходящий газ охлаждают в парогенераторе, подавая сырьевой пар в ТОЭ. Впоследствии некоторую часть остаточного теплосодержания в потоках топлива и воздуха рекуперировать для использования в расположенной далее по ходу процесса установке синтеза и, наконец, топливный газ охлаждают до температуры, близкой к температуре окружающей среды, при этом непреобразованную воду конденсируют и используют повторно. Часть вырабатываемого синтез-газа возвращают обратно в ТОЭ, что позволяет предотвратить окисление никелевых электродов.

Настоящее изобретение также относится к синтетическому газу, полученному с помощью описанного в данном документе способа в установке в соответствии с настоящим изобретением, обеспечивающей синтез Фишера-Тропша и/или синтез метанола, который затем можно осуществлять при гораздо более низком давлении, чем при использовании газа с более высоким содержанием CO₂ (т.е. по сравнению со случаем синтеза метанола непосредственно из сырьевого H₂ и CO₂). Использование эПРМ позволяет установить равновесие обратной конверсии водяного газа и паровой конверсии метана при высоких температурах, которые выше, чем температуры, достижимые в ТОЭ, а использование

расположенного далее по ходу процесса котла устраняет любые проблемы с металлическим запыливанием за счет охлаждения газа с высоким содержанием СО.

Способ по изобретению можно использовать для получения практически любого синтез-газа с любым соотношением H_2/CO . Это соотношение может быть 4, 3, 2 или 1 и даже ниже. Этот процесс также можно использовать для создания разработанного модуля метанола, близкого к стехиометрическому требованию в отношении $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)=2$ с высоким содержанием СО.

Синтетический газ также можно использовать для синтеза Фишера-Тропша, где соотношение H_2/CO должно быть близким к 2, например, от 1,9 до 2,1.

Также возможен синтез-газ для оксо-спиртов, где соотношение H_2/CO должно быть близким к 1,0.

Еще одной областью применения этого процесса может стать производство восстановительного синтез-газа, который используют, например, для восстановления железной руды. Здесь модуль синтез-газа должен быть адаптирован к соотношению $(C+H_2)/(CO_2+H_2O)>7,5$.

Комбинация ТОЭ для извлечения кислорода в сочетании с ЭПРМ для высокотемпературного синтез-газа в этом контексте очень привлекательна для целей восстановления.

В целом, этот процесс выгодно комбинируется с этапами разделения синтез-газа для получения практически чистых потоков СО и H_2 , которые могут использоваться в синтезе. Практически чистый СО находит множество применений в полимерной промышленности, особенно при производстве фосгена, важного промежуточного продукта в некоторых реакциях полимеризации, а также при производстве таких химических веществ, как уксусная кислота, из СО и метанола.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения (Фигура 2) образуется поток, содержащий углерод (или поток С), который можно использовать в качестве совместного сырья с потоком с высоким содержанием углерода (3) в качестве потока импорта углерода. Например, в случае с синтезом Фишера-Тропша образуется побочный продукт углеводородов, и этот поток импорта углерода можно подмешать в CO_2 .

Такое использование потока С (Фигура 2) также может быть результатом синтеза метанола, обеспечивающего побочный продукт синтез-газа, такой как 1) смеси, содержащие CO_2 , H_2 , N_2 и/или CH_4 , и/или побочные продукты, такие как 2),

спирты, кетоны и аналогичные функциональные углеводороды, при этом для смешивания указанных побочных продуктов или потоков С с потоком(ами) с высоким содержанием CO_2 применяются различные условия.

В качестве альтернативы или дополнительно в еще одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения (Фигура 3) такой поток импорта углерода или поток С из процесса синтеза Фишера-Тропша или синтеза метанола в некоторых случаях предварительно обрабатывают, и затем разделяют между потоками (3) и (6).

К способам предварительной обработки указанных побочных продуктов можно отнести гидрогенизацию, удаление серы, метанизацию и/или предварительный риформинг.

Пример 1

Текущий пример не предусматривает ограничения объема настоящего изобретения и представляет собой конкретный вариант осуществления изобретения для получения синтез-газа, подходящего для производства метанола. Технологическая схема представлена на Фигуре 4.

Поток питательной воды котла с расходом 12298 кг/ч направляют в котел Е 100, где он испаряется и достигает температуры в 134 °С. После котла добавляют 824 кг/ч CO_2 , а также 927 $\text{нм}^3/\text{ч}$ рециркулируемого синтез-газа. Затем объединенный поток предварительно нагревают до 750 °С в электронагревателе Е 200, после чего он поступает в катодную камеру твердооксидного электролизера (ТОЭ), где 80% пара преобразуют в водород, а 68,2% CO_2 преобразуют в монооксид углерода и метан. Содержание метана в газе на выходе из катода составляет 0,27 мол.%, а CO – 3,0 мол.%. Температура Будуара газа на выходе из катода составляет 612 °С. После ТОЭ добавляют еще 7414 кг/ч CO_2 , после чего газ попадает в эПРМ. В эПРМ выполняют обратную конверсию водяного газа и паровой риформинг метана, а газ нагревают до 1000 °С. Содержание монооксида углерода в газе увеличивается до 16,3 мол.%, а содержание метана снижается до 13 ч./млн. Этот горячий газ охлаждают до 150 °С за счет генерации пара в котле Е 100. После этого газ далее охлаждают до 65 °С в теплообменнике Е 300 и используют для предварительного нагрева питательной воды котла перед его окончательным охлаждением до 20 °С в водоохладителе Е 400. Затем непрореагировавшую воду

отделяют от газа в сепараторе S 100. Часть газа после выхода из сепаратора возвращают обратно в ТОЭ, а остальную часть направляют в процесс синтеза метанола. На анодной стороне ТОЭ 14014 кг/ч сухого воздуха сжимают и предварительно нагревают до 730 °С в теплообменнике подачи/выхода E 500 и, наконец, до 750 °С в электронагревателе E 600, после чего он попадает на анод. За счет электролиза пара и CO₂ содержание кислорода в газе на выходе из катода увеличивается до 50 мол.%. Выходящий из катода газ используют для предварительного нагрева поступающего воздуха в теплообменнике подачи/выхода E 500 и дополнительно охлаждают до 65 °С в теплообменнике E 700.

Предпочтительные варианты осуществления

1. Способ получения синтез-газа, содержащего CO, отличающийся тем, что:

- a) первый сырьевой поток (1), содержащий пар и водород, частично преобразуют в первый технологический поток (2) с высоким содержанием водорода путем электролиза (A);
- b) первый технологический поток (2) образует второй сырьевой поток (4), который преобразуют во второй технологический поток (5) с высоким содержанием CO на этапе (B) риформинга;
- c) указанный второй технологический поток (5), содержащий синтез-газ с высоким содержанием монооксида углерода и пар, охлаждают (C), с получением другого потока, содержащего пар, который прямо или косвенно поступает в указанный первый сырьевой поток (1), причем молярное отношение H₂ и CO в указанном втором технологическом потоке (5) ниже 4,5, и причем, по меньшей мере, один из i) первого сырьевого потока (1) или ii) первого технологического потока (2) смешивают с потоком (3,6) с высоким содержанием CO₂.

В особенно предпочтительном варианте осуществления первый сырьевой поток (1), содержащий пар и водород, смешивают с потоком (6) с высоким содержанием CO₂, и затем частично преобразуют в первый технологический поток (2) с высоким содержанием водорода путем электролиза (A);

В другом особенно предпочтительном варианте осуществления первый технологический поток (2) смешивают с потоком (3) с высоким содержанием CO₂,

после чего из него образуется второй сырьевой поток (4), который на этапе (В) риформинга преобразуют во второй технологический поток (5) с высоким содержанием СО;

В еще одном особенно предпочтительном варианте осуществления как первый сырьевой поток (1), так и первый технологический поток (2) смешивают с потоком (3,6) с высоким содержанием СО₂.

Первый сырьевой поток (1) также может содержать СО. В частности, относительно этапа с), под 1) непосредственно наиболее предпочтительно понимать, что поток пара из теплообменника поступает непосредственно в первый сырьевой поток, а под 2) косвенно наиболее предпочтительно понимать, что пар сначала собирают, например, в паросборнике, и затем пар поступает в первый сырьевой поток, регулируемый из паросборника.

2. Способ по варианту осуществления 1, отличающийся тем, что соотношение Н₂/СО в указанном синтез-газе, содержащем монооксид углерода, составляет приблизительно 0,5 - 4,5.

3. Способ по любому из вариантов осуществления 1 или 2, отличающийся тем, что первый сырьевой поток (1) дополнительно содержит СО.

4. Способ по любому из вариантов осуществления 1 - 3, отличающийся тем, что первый сырьевой поток (1) дополнительно содержит поток (6) с высоким содержанием диоксида углерода, который содержит, по меньшей мере, 25 мол.% или, по меньшей мере, 30 мол.% или, по меньшей мере, 35 мол.% или, по меньшей мере, 40 мол.% или, по меньшей мере, 45 мол.% или, по меньшей мере, 50 мол.% или, по меньшей мере, 55 мол.% или, по меньшей мере, 60 мол.% или, по меньшей мере, 65 мол.% или, по меньшей мере, 70 мол.% или, по меньшей мере, 75 мол.% или, по меньшей мере, 80 мол.% или, по меньшей мере, 85 мол.% или, по меньшей мере, 90 мол.% или, по меньшей мере, 95 мол.% или, по меньшей мере, 98 мол.% или до 100 мол.% СО₂.

5. Способ по любому из вариантов осуществления 1 - 3, отличающийся тем, что второй сырьевой поток (4) дополнительно содержит поток (3) с высоким содержанием диоксида углерода, который содержит, по меньшей мере, 25 мол.% или, по меньшей мере, 30 мол.% или, по меньшей мере, 35 мол.% или, по меньшей мере, 40 мол.% или, по меньшей мере, 45 мол.% или, по меньшей мере, 50 мол.%

или, по меньшей мере, 55 мол.% или, по меньшей мере, 60 мол.% или, по меньшей мере, 65 мол.% или, по меньшей мере, 70 мол.% или, по меньшей мере, 75 мол.% или, по меньшей мере, 80 мол.% или, по меньшей мере, 85 мол.% или, по меньшей мере, 90 мол.% или, по меньшей мере, 95 мол.% или, по меньшей мере, 98 мол.% или до 100 мол.% CO₂.

6. Способ по любому из вариантов осуществления 1 - 5, отличающийся тем, что поток (3) предпочтительно содержит больше CO₂, чем поток (6).

7. Способ по любому из предшествующих вариантов осуществления, отличающийся тем, что второй сырьевой поток (4) также содержит CO, H₂, N₂, CH₄ за счет слияния потока импорта углерода с потоком (3) с высоким содержанием CO₂.

8. Способ по любому из вариантов осуществления 1 - 6, отличающийся тем, что второй сырьевой поток (4) также содержит O₂, углеводороды, спирты и/или кетоны за счет слияния потока импорта углерода с потоком (3) с высоким содержанием CO₂.

На Фигуре 2 показан обзор вариантов осуществления 7 и 8.

9. Способ по любому из предшествующих вариантов осуществления, отличающийся тем, что первый сырьевой поток (1) также содержит CO, H₂, N₂, CH₄ за счет разделения потока импорта углерода между потоками (3) и (6) с высоким содержанием CO₂.

10. Способ по любому из вариантов осуществления 1 - 8, отличающийся тем, что первый сырьевой поток (1) также содержит O₂, углеводороды, спирты и/или кетоны за счет разделения потока импорта углерода между потоками (3) и (6) с высоким содержанием CO₂.

На Фигуре 3 показан обзор вариантов осуществления 9 и 10.

11. Способ по любому из предшествующих вариантов осуществления, отличающийся тем, что указанный первый технологический поток (2) на выходе из электролизера имеет температуру приблизительно 600 - 1000°C, предпочтительно 700 - 850°C, что ниже температуры указанного второго технологического потока (5) на выходе из риформера, которая составляет приблизительно 850 - 1200°C, предпочтительно 950 - 1050°C.

12. Способ по любому из предшествующих вариантов осуществления, отличающийся тем, что первый сырьевой поток (1) и второй сырьевой поток (4) нагревают посредством электрического нагрева, конденсации пара, теплообменников с газовым подогревом или комбинации этих способов.

13. Способ по любому из предшествующих вариантов осуществления, отличающийся тем, что часть остаточного теплосодержания в потоках синтез-газа и воздуха рекуперируют для использования в синтезе далее по ходу процесса, и второй технологический поток (5) с содержанием синтез-газа и пара охлаждают приблизительно до комнатной температуры, при этом непреобразованную воду конденсируют и используют повторно.

14. Способ по любому из предшествующих вариантов осуществления, отличающийся тем, что часть полученного синтез-газа рециркулируют обратно в первый сырьевой поток (1) в ТОЭ.

15. Способ по любому из предшествующих вариантов осуществления, отличающийся тем, что этап разделения синтез-газа осуществляют после этапа с) с целью получения чистых потоков CO и H₂.

16. Способ по любому из предшествующих вариантов осуществления, отличающийся тем, что синтез-газ с высоким содержанием монооксида углерода (CO) предпочтительно содержит более 5 мол.% CO и представляет собой газовую смесь, содержащую, по меньшей мере, H₂ и CO в предпочтительном соотношении H₂/CO, равном 4 или ниже, наиболее предпочтительно 3, 2 или 1.

17. Установка для производства синтез-газа, содержащего CO, в которой, по меньшей мере, один электролизер (А) расположен по ходу процесса перед, по меньшей мере, одним риформером (В) таким образом, что:

- а) первый сырьевой поток (1), содержащий пар и водород, частично преобразуют в первый технологический поток (2) с высоким содержанием водорода в, по меньшей мере, одном электролизере (А);
- б) первый технологический поток (2) образует второй сырьевой поток (4), который преобразуют во второй технологический поток (5) с высоким содержанием монооксида углерода, в, по меньшей мере, одном риформере (В);

- с) указанный второй технологический поток (5), содержащий синтез-газ с высоким содержанием монооксида углерода и пар охлаждают в теплообменнике (С), с получением еще одного потока, содержащего пар, который прямо или косвенно поступает обратно в, по меньшей мере, один электролизер (А), причем, по меньшей мере, один из i) первого сырьевого потока (1) или ii) первого технологического потока (2) смешивают с потоком (3,6) с высоким содержанием CO_2 .

18. Установка по варианту осуществления 17, отличающаяся тем, что электролизер А представляет собой ТООЭ, риформер (В) представляет собой ЭПРМ, а теплообменник (С) представляет собой котел.

19. Установка по любому из вариантов осуществления 17 или 18, отличающаяся тем, что блок синтеза расположен по ходу процесса после производства синтез-газа.

20. Установка по варианту осуществления 19, отличающаяся тем, что указанный блок синтеза представляет собой систему реакторов синтеза Фишера-Тропша для производства топлива.

21. Установка по варианту осуществления 19, отличающаяся тем, что указанный блок синтеза представляет собой систему реакторов метанола для производства метанола.

22. Синтез-газ, полученный способом по любому из вариантов осуществления 1 - 16 в установке по любому из вариантов осуществления 17 - 21, отличающийся тем, что указанный синтез-газ имеет модуль $(\text{H}_2\text{-CO}_2)/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ в диапазоне 1,8 - 2,2, который подходит для синтеза метанола в расположенной далее по ходу процесса системе реакторов для производства метанола.

23. Синтез-газ, полученный способом по любому из вариантов осуществления 1 - 16 в установке по любому из вариантов осуществления 17 - 21, отличающийся тем, что указанный синтез-газ имеет соотношение H_2/CO в диапазоне 1,8 - 2,2, которое подходит для синтеза Фишера-Тропша в расположенной далее по ходу процесса системе реакторов синтеза Фишера-Тропша для производства сырой нефти и/или парафина.

24. Синтез-газ, полученный способом по любому из вариантов осуществления 1 - 16 в установке по любому из вариантов осуществления 17 - 21,

отличающийся тем, что указанный синтез-газ имеет модуль $(\text{CO}+\text{H}_2)/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}) > 7,5$ и подходит в качестве восстановителя.

25. Синтез-газ, полученный способом по любому из вариантов осуществления 1 - 16 в установке по любому из вариантов осуществления 17 - 21, отличающийся тем, что указанный синтез-газ имеет соотношение $\text{H}_2/\text{CO} < 1,5$ и подходит в качестве источника CO.

Это благоприятно, когда синтез-газ должен использоваться для производства чистого CO, например, в криогенном блоке или при синтезе оксоспирта, или для производства уксусной кислоты.

26. Использование чистого CO, полученного по варианту осуществления 15, для производства полимеров, отличающееся тем, что в схемах производства CO используют для производства промежуточных продуктов, таких как фосген.

27. Применение чистого CO, полученного по варианту осуществления 15, для производства химических веществ, таких как уксусная кислота.

Формула изобретения

1. Способ получения синтез-газа, содержащего СО, **отличающийся тем**, что:
 - a) первый сырьевой поток (1), содержащий пар и водород, частично преобразуют в первый технологический поток (2) с высоким содержанием водорода путем электролиза (А);
 - b) первый технологический поток (2) образует второй сырьевой поток (4), который преобразуют во второй технологический поток (5) с высоким содержанием СО на этапе (В) риформинга;
 - c) указанный второй технологический поток (5), содержащий синтез-газ с высоким содержанием монооксида углерода, и пар охлаждают (С), с получением другого потока, содержащего пар, который прямо или косвенно поступает в указанный первый сырьевой поток (1), причем молярное отношение H_2 и СО в указанном втором технологическом потоке (5) ниже 4,5, и причем, по меньшей мере, один из i) первого сырьевого потока (1) или ii) первого технологического потока (2) смешивают с потоком (3,6) с высоким содержанием CO_2 .
2. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что первый сырьевой поток (1) дополнительно содержит СО.
3. Способ по любому из пп. 1 или 2, **отличающийся тем**, что первый сырьевой поток (1) дополнительно содержит поток (6) с высоким содержанием диоксида углерода, который содержит, по меньшей мере, 25 мол.% или, по меньшей мере, 30 мол.% или, по меньшей мере, 35 мол.% или, по меньшей мере, 40 мол.% или, по меньшей мере, 45 мол.% или, по меньшей мере, 50 мол.% или, по меньшей мере, 55 мол.% или, по меньшей мере, 60 мол.% или, по меньшей мере, 65 мол.% или, по меньшей мере, 70 мол.% или, по меньшей мере, 75 мол.% или, по меньшей мере, 80 мол.% или, по меньшей мере, 85 мол.% или, по меньшей мере, 90 мол.% или, по меньшей мере, 95 мол.% или, по меньшей мере, 98 мол.% или до 100 мол.% CO_2 .

4. Способ по любому из пп. 1 или 2, **отличающийся тем**, что второй сырьевой поток (4) дополнительно содержит поток (3) с высоким содержанием диоксида углерода, который содержит, по меньшей мере, 25 мол.% или, по меньшей мере, 30 мол.% или, по меньшей мере, 35 мол.% или, по меньшей мере, 40 мол.% или, по меньшей мере, 45 мол.% или, по меньшей мере, 50 мол.% или, по меньшей мере, 55 мол.% или, по меньшей мере, 60 мол.% или, по меньшей мере, 65 мол.% или, по меньшей мере, 70 мол.% или, по меньшей мере, 75 мол.% или, по меньшей мере, 80 мол.% или, по меньшей мере, 85 мол.% или, по меньшей мере, 90 мол.% или, по меньшей мере, 95 мол.% или, по меньшей мере, 98 мол.% или до 100 мол.% CO₂.

5. Способ по любому из пп. 1 - 4, **отличающийся тем**, что поток (3) предпочтительно содержит больше CO₂, чем поток (6).

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что второй сырьевой поток (4) также содержит CO, H₂, N₂, CH₄ за счет слияния потока импорта углерода с потоком (3) с высоким содержанием CO₂.

7. Способ по любому из пп. 1 - 5, **отличающийся тем**, что второй сырьевой поток (4) также содержит O₂, углеводороды, спирты и/или кетоны за счет слияния потока импорта углерода с потоком (3) с высоким содержанием CO₂.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что первый сырьевой поток (1) также содержит CO, H₂, N₂, CH₄ за счет разделения потока импорта углерода между потоками (3) и (6) с высоким содержанием CO₂.

9. Способ по любому из пп. 1 - 7, **отличающийся тем**, что первый сырьевой поток (1) также содержит O₂, углеводороды, спирты и/или кетоны за счет разделения потока импорта углерода между потоками (3) и (6) с высоким содержанием CO₂.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что указанный первый технологический поток (2) на выходе из электролизера имеет температуру приблизительно 600 - 1000°C, предпочтительно 700 - 850°C, что ниже температуры указанного второго технологического потока (5) на выходе из

риформера, которая составляет приблизительно 850 - 1200°C, предпочтительно 950 - 1050°C.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что первый сырьевой поток (1) и второй сырьевой поток (4) нагревают посредством электрического нагрева, конденсации пара, теплообменников с газовым подогревом или комбинации этих способов.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что часть остаточного теплосодержания в потоках синтез-газа и воздуха рекуперировать для использования в синтезе далее по ходу процесса, и второй технологический поток (5) с содержанием синтез-газа и пара охлаждают приблизительно до комнатной температуры, при этом непреобразованную воду конденсируют и используют повторно.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что часть полученного синтез-газа рециркулируют обратно в первый сырьевой поток (1) в ТОЭ.

14. Установка для получения синтез-газа, содержащего CO, в которой, по меньшей мере, один электролизер (А) расположен по ходу процесса перед, по меньшей мере, одним риформером (В) таким образом, что:

- a) первый сырьевой поток (1), содержащий пар и водород, частично преобразуют в первый технологический поток (2) с высоким содержанием водорода в, по меньшей мере, одном электролизере (А);
- b) первый технологический поток (2) образует второй сырьевой поток (4), который преобразуют во второй технологический поток (5) с высоким содержанием монооксида углерода, в, по меньшей мере, одном риформере (В);
- c) указанный второй технологический поток (5), содержащий синтез-газ с высоким содержанием монооксида углерода и пар охлаждают в теплообменнике (С), с получением еще одного потока, содержащего пар, который прямо или косвенно поступает обратно в, по меньшей мере, один электролизер (А), причем, по меньшей мере, один из

i) первого сырьевого потока (1) или ii) первого технологического потока (2) смешивают с потоком (3,6) с высоким содержанием CO_2 .

15. Установка по п. 14, **отличающаяся тем**, что электролизер А представляет собой ТОЭ, риформер (В) представляет собой эПРМ, а теплообменник (С) представляет собой котел.

16. Установка по любому из пп. 14 или 15, **отличающаяся тем**, что блок синтеза расположен по ходу процесса после производства синтез-газа.

17. Установка по п. 16, **отличающаяся тем**, что указанный блок синтеза представляет собой систему реакторов синтеза Фишера-Тропша для производства топлива.

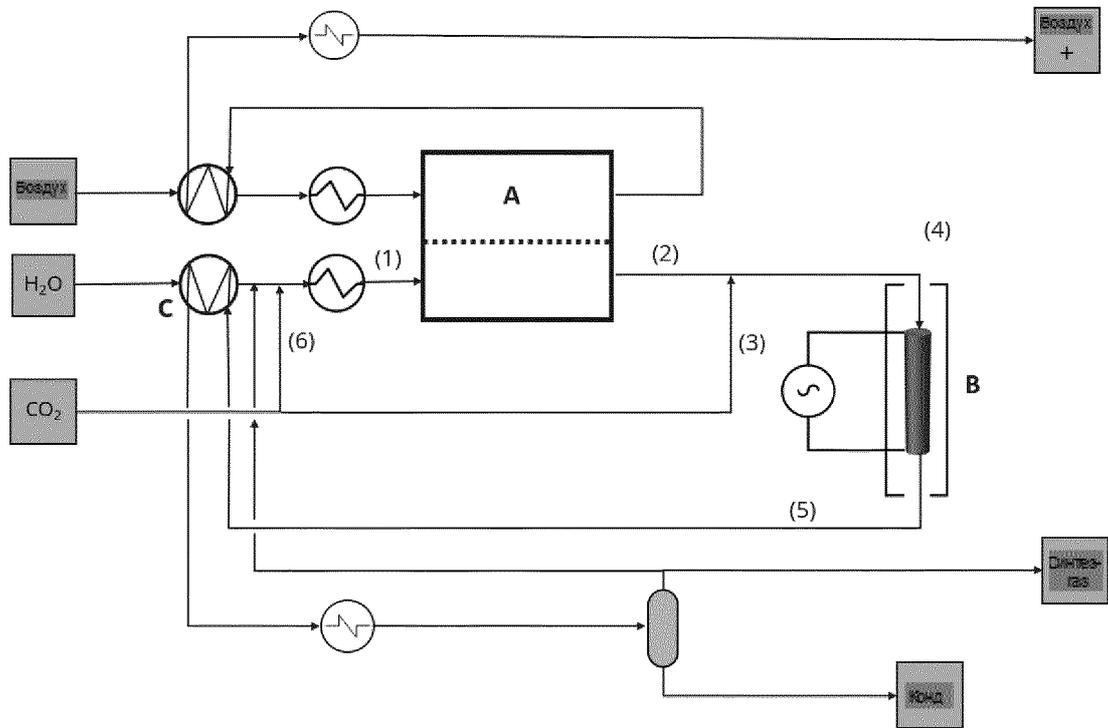
18. Установка по п. 16, **отличающаяся тем**, что указанный блок синтеза представляет собой систему реакторов метанола для производства метанола.

19. Синтез-газ, полученный способом по любому из пп. 1 - 13 в установке по любому из пп. 14 - 18, **отличающийся тем**, что указанный синтез-газ имеет модуль $(\text{H}_2\text{-CO}_2)/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ в диапазоне 1,8 - 2,2, который подходит для синтеза метанола в расположенной далее по ходу процесса системе реакторов для производства метанола.

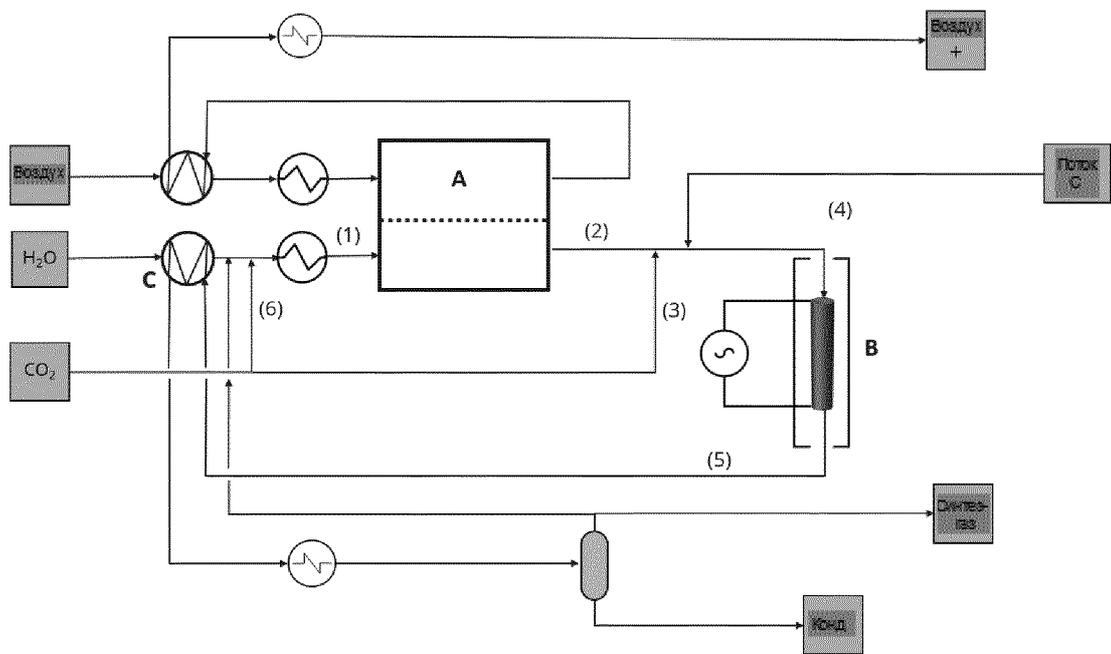
20. Синтез-газ, полученный способом по любому из пп. 1 - 13 в установке по любому из пп. 14 - 18, **отличающийся тем**, что указанный синтез-газ имеет соотношение H_2/CO в диапазоне 1,8 - 2,2, которое подходит для синтеза Фишера-Тропша в расположенной далее по ходу процесса системе реакторов синтеза Фишера-Тропша для производства сырой нефти и/или парафина.

21. Синтез-газ, полученный способом по любому из пп. 1 - 13 в установке по любому из пп. 14 - 18, **отличающийся тем**, что указанный синтез-газ имеет модуль $(\text{CO}+\text{H}_2)/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}) > 7,5$ и подходит в качестве восстановителя.

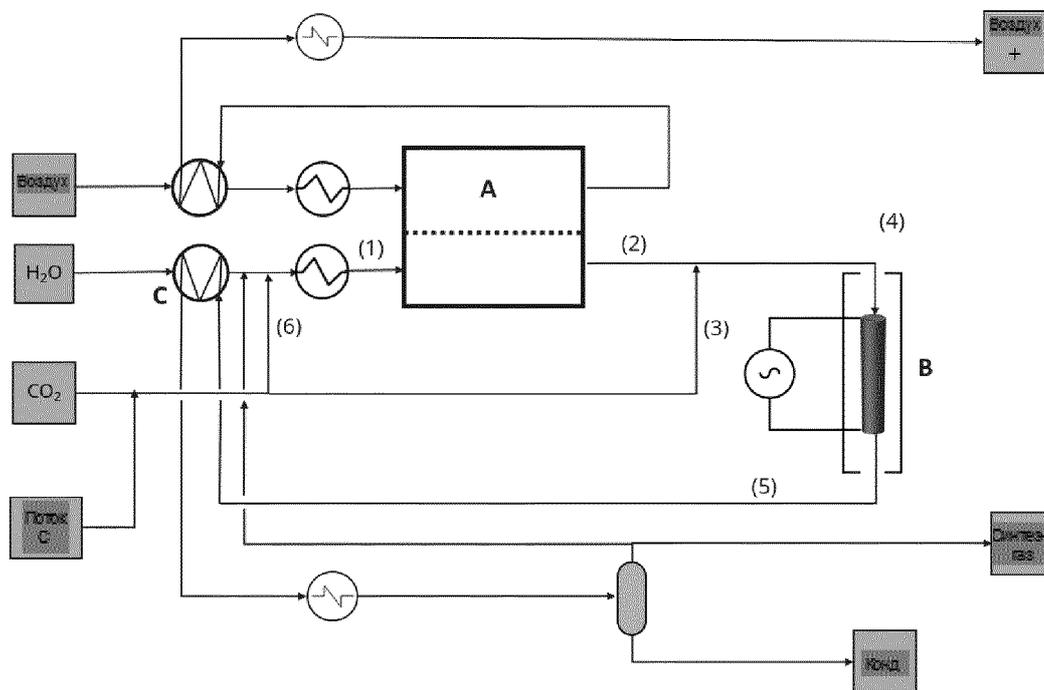
22. Синтез-газ, полученный способом по любому из пп. 1 - 13 в установке по любому из пп. 14 - 18, **отличающийся тем**, что указанный синтез-газ имеет соотношение $\text{H}_2/\text{CO} < 1,5$ и подходит в качестве источника CO .



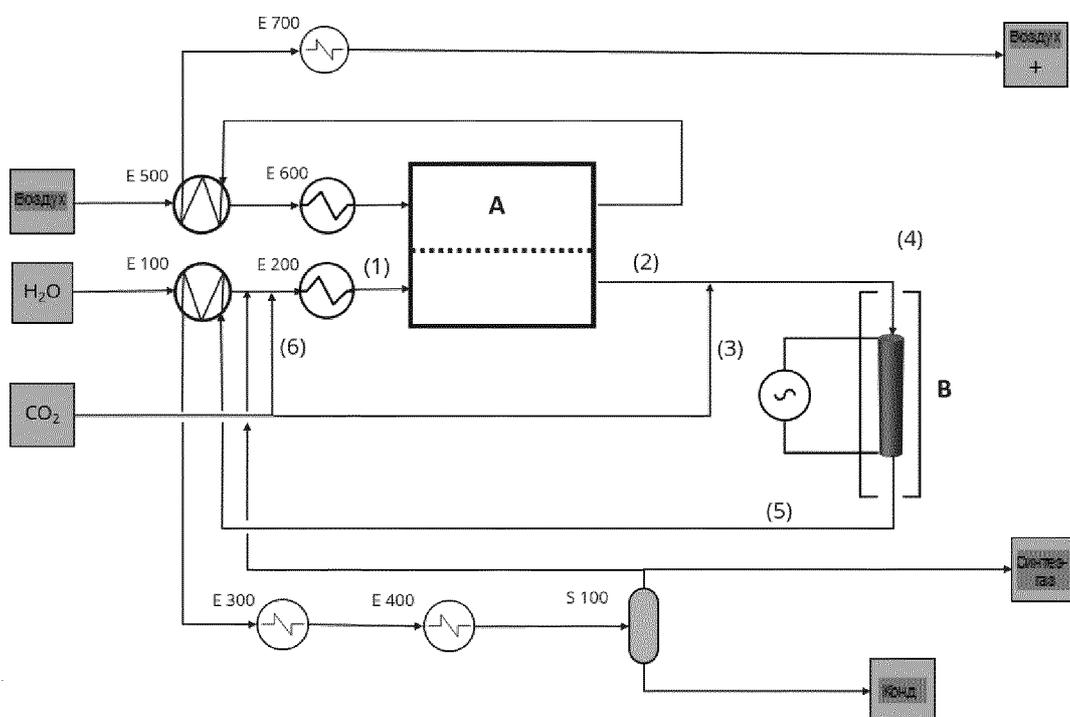
Фиг. 1



Фиг. 2



ФИГ. 3



ФИГ. 4