

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202393231 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2024.03.26

(51) Int. Cl. C01B 3/12 (2006.01)  
B01J 8/06 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2022.06.02

(54) ТЕПЛООБМЕННЫЙ РЕАКТОР ДЛЯ КОНВЕРСИИ CO<sub>2</sub>

(31) 21177658.8

(32) 2021.06.03

(33) EP

(86) PCT/EP2022/065069

(87) WO 2022/253965 2022.12.08

(71) Заявитель:  
ТОПСЕЭ А/С (DK)

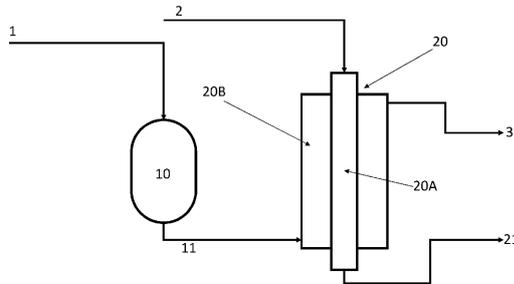
(72) Изобретатель:

Мортенсен Петер Мельгаард,  
Аасберг-Петерсен Ким (DK)

(74) Представитель:

Беяева Е.Н. (BY)

(57) Предусмотрена система и способ конверсии CO<sub>2</sub>. Система включает реактор обратной конверсии водяного газа (ОКВГ) и теплообменный реактор ТОР. Первый сырьевой поток преобразуется в реакторе ОКВГ в первый поток продукта, содержащий СО. Второй сырьевой поток предназначен для подачи на технологическую сторону ТОР. По меньшей мере, часть первого потока продукта предназначена для подачи на сторону нагрева ТОР таким образом, что тепло от первого потока продукта передается на технологическую сторону ТОР, за счет чего обеспечивается преобразование второго сырьевого потока во второй поток продукта, содержащий СО, на технологической стороне ТОР.



A1

202393231

202393231

A1

## Теплообменный реактор для конверсии CO<sub>2</sub>

### ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящая технология относится к системе и способу конверсии CO<sub>2</sub>. Система включает реактор обратной конверсии водяного газа (ОКВГ) и теплообменный реактор, ТОР. По меньшей мере, часть первого потока продукта из реактора ОКВГ предназначена для подачи на сторону нагрева ТОР таким образом, что тепло от первого потока продукта передается на технологическую сторону ТОР, тем самым обеспечивая преобразование второго сырьевого потока во второй поток продукта, содержащий СО, на технологической стороне ТОР.

### УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Производство СО из CO<sub>2</sub> может осуществляться посредством реакции обратной конверсии водяного газа по формуле:



Это эндотермическая реакция, и, следовательно, для ее непрерывного протекания необходимы затраты энергии. На самом деле существует несколько промышленных реализаций этой технологии, но на бумаге реакцию можно обеспечить в конфигурации, подобной установке парового риформинга метана (ПРМ), в которой тепло подается за счет внешнего нагрева, а реакция обеспечивается внутри нагретых зон реактора или его труб.

Однако внешний подогрев обычно означает, что происходит сжигание углеводородного топлива и, следовательно, часто это сопровождается выбросами CO<sub>2</sub>, что противоречит текущим интересам химической промышленности, где в последние годы основное внимание уделяется сокращению выбросов парниковых газов. В принципе, внешний подогрев также может обеспечиваться за счет сжигания водорода, при котором водород получают электролизом. Однако этот путь потребует значительного количества электроэнергии для производства водорода, поэтому данный вариант является дорогостоящим и не считается предпочтительным.

Целью настоящей технологии является создание эффективной системы и способа производства СО из  $\text{CO}_2$ . В частности, в настоящей технологии сжигание углеводородного топлива для получения тепла должно быть уменьшено или по возможности полностью исключено. Настоящая система и способ обеспечивают решение двух проблем: повышенное использование тепла (т.е. пониженное потребление энергии) и повышенная надежность системы/способа.

Потоки синтез-газа с высоким содержанием СО используются в различных областях применения, включая производство метанола и синтетического топлива (например, реактивного топлива, керосина, дизельного топлива и/или бензина), например, с использованием синтеза Фишера-Тропша.

В WO2020/174057 раскрыто получение синтез-газа путем парового риформинга метана.

Теплообменный риформинг в связи с получением синтез-газа из сырья на основе природного газа хорошо известен специалистам в данной области. В этом случае теплообменный риформер размещают последовательно или параллельно с основным паровым риформером, таким как установка парового риформинга метана и/или автотермического риформинга. Основной проблемой в таких схемах является металлическое запыливание, особенно когда необходим поток синтез-газа с высоким содержанием оксида углерода. В настоящем изобретении эта проблема значительно уменьшена.

#### КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Было обнаружено, что недостатки известных систем/способов конверсии  $\text{CO}_2$  можно уменьшить и даже полностью устранить, используя систему/способ, предложенную в настоящем документе. Кроме того, неожиданно было обнаружено, что использование реактора типа TOP для конверсии  $\text{CO}_2$  в отличие от парового риформера метана с теплообменом является гораздо более надежным решением. Кроме того, было обнаружено, что реактор типа TOP для конверсии  $\text{CO}_2$  перерабатывает значительно большие количества сырья по сравнению с паровым риформером метана с теплообменом. Кроме того, неожиданно было обнаружено, что реактор типа TOP для конверсии  $\text{CO}_2$  имеет гораздо меньший риск металлического запыливания по сравнению с паровым риформером метана с теплообменом.

В одном из вариантов осуществления предусмотрена система конверсии  $\text{CO}_2$ . Система включает следующее:

- первый сырьевой поток, содержащий  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ ,
- второй сырьевой поток, содержащий  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ ,
- реактор обратной конверсии водяного газа, и
- теплообменный реактор, при этом ТОР имеет, по меньшей мере, технологическую сторону и, по меньшей мере, сторону нагрева,

Первый сырьевой поток предназначен для подачи в реактор ОКВГ и преобразуется в первый поток продукта, содержащий  $\text{CO}$ . Второй сырьевой поток предназначен для подачи на технологическую сторону ТОР.

По меньшей мере, часть первого потока продукта предназначена для подачи на сторону нагрева ТОР таким образом, что тепло от первого потока продукта передается на технологическую сторону ТОР. Таким образом, становится возможным преобразование второго сырьевого потока во второй поток продукта, содержащий  $\text{CO}$ , на технологической стороне ТОР. В результате получается охлажденный первый поток продукта.

Также предусмотрен способ конверсии  $\text{CO}_2$  в системе, описанной в настоящем документе. Способ включает в себя следующие этапы:

- подачу первого сырьевого потока в реактор ОКВГ и его преобразование в первый поток продукта, содержащий  $\text{CO}$ ;
- подачу второго сырьевого потока на технологическую сторону ТОР;
- обеспечение подачи, по меньшей мере, части первого потока продукта на сторону нагрева ТОР таким образом, что тепло от первого потока продукта передается на технологическую сторону ТОР, за счет чего обеспечивается преобразование второго сырьевого потока во второй поток продукта, содержащий  $\text{CO}$ , на технологической стороне ТОР, благодаря чему получается охлажденный первый поток продукта.

Дополнительные сведения по настоящей технологии представлены в следующем тексте описания, на фигурах и в зависимых пунктах формулы изобретения.

## ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Технология описана со ссылкой на прилагаемые схематические фигуры, на которых:

На Фигуре 1 показана система согласно изобретению, включающая электрический реактор обратной конверсии водяного газа (э-ОКВГ) и теплообменный реактор (ТОР).

На Фигуре 2 показана система, аналогичная системе на Фигуре 1, в которой первый и второй сырьевые потоки поступают из общего сырьевого потока.

На Фигуре 3 показана система, аналогичная системе на Фигуре 2, в которой ТОР имеет две отдельные стороны нагрева.

На Фигуре 4 показана система согласно изобретению, дополнительно содержащая камеру сгорания.

На Фигуре 5 показана система, аналогичная системе на Фигуре 4, в которой первый и второй сырьевые потоки поступают из общего сырьевого потока.

На Фигуре 5А показана система согласно изобретению, в которой имеется блок мгновенного разделения для удаления конденсата.

На Фигуре 5В показана система, аналогичная Фигуре 5А.

На Фигурах 6-8 показаны температура и фактический профиль активности газообразного углерода внутри ТОР для примеров 4, 5 и 6.

## ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

Если не указано иное, любые заданные проценты содержания газа представляют собой объемные %.

Настоящая технология описывает способ получения синтез-газа из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в условиях реакции обратной конверсии водяного газа.

Используется обратная реакция конверсии водяного газа (реакция (1) выше). В одном из вариантов осуществления используется катализатор, способный катализировать только реакцию (1). Это называется «селективным катализатором».

В еще одном (предпочтительном) варианте осуществления используется катализатор, способный катализировать как реакцию (1), так и реакцию метанирования (2), приведенную ниже:



В этом случае катализатор называется «неселективным».

Следует обратить внимание, что селективный катализатор способен катализировать как прямой, так и обратный ход реакции (1), а неселективный катализатор также способен катализировать как прямой, так и обратный ход реакции (2). Неселективный катализатор также способен катализировать другие реакции, такие как, например, паровая конверсия высших углеводородов (углеводородов с двумя или более атомами углерода, таких как этан).

Обычно в качестве неселективного катализатора можно использовать катализатор с каталитически активным материалом, содержащим никель (Ni) или благородные металлы.

В общих чертах система включает:

- первый сырьевой поток, содержащий CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>,
- второй сырьевой поток, содержащий CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>,
- реактор обратной конверсии водяного газа (ОКВГ), который предпочтительно представляет собой электрический реактор обратной конверсии водяного газа (э-ОКВГ), и
- теплообменный реактор (ТОР), который имеет, по меньшей мере, технологическую сторону и, по меньшей мере, сторону нагрева.

Система может дополнительно содержать любые дополнительные узлы и соединения (например, трубопроводы), которые специалист в данной области посчитает необходимыми.

В системе необходимо первый сырьевой поток, содержащий CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>. Этот первый сырьевой поток может представлять собой или содержать продукт сгорания другого газового состава, стороннего по отношению к системе. Примеры источников CO<sub>2</sub> включают отработанные газы или отходящие газы от установок улавливания CO<sub>2</sub>, таких как установки промывки амином, биогенный CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> от установок прямого улавливания воздуха и/или CO<sub>2</sub> от цементных или

сталелитейных заводов. Примеры источников  $H_2$  включают водород, полученный в результате электролиза (например, щелочного или твердооксидного электролиза) или водород, полученный в результате парового риформинга.

Часть первого и/или второго сырьевого потока может также содержать рециркулируемый газ из установки, расположенной далее по ходу процесса. Примером является рециркуляция отходящих газов (или остаточных газов) установки синтеза Фишера-Тропша. Такой отходящий газ может быть предварительно обработан перед использованием в качестве части или всего первого и/или второго сырьевого потока. Еще одним примером является продувочный газ из контура метанола.

Соответственно, первый сырьевой поток содержит от 10 до 60%  $CO_2$ , например, от 20 до 35%  $CO_2$ , от 25 до 35%  $CO_2$ . Соответственно, первый сырьевой поток содержит от 40 до 90%  $H_2$ , например, от 50 до 80%  $H_2$ , от 60 до 70%  $H_2$  или от 65 до 70 %  $H_2$ .

В первом сырьевом потоке соотношение между  $H_2$  и  $CO_2$  может составлять от 1 до 5, например, от 2 до 4, от 2 до 3 или от 2,2 до 2,5, или от 2,8 до 3,5, или от 2,8 до 3,2.

Соответственно, по меньшей мере, основным источником водорода в первом и втором сырьевых потоках является установка электролиза.

Кроме того, первый сырьевой поток может содержать другие компоненты, такие как  $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $Ar$ ,  $O_2$ ,  $CO$  или  $H_2O$ . Другие компоненты, такие как другие углеводороды, включая этан, также возможны, как правило, в незначительных количествах.

Первый сырьевой поток соответственно имеет следующий состав (по объему):

- 50-80%  $H_2$  (сух.)
- 20-50%  $CO_2$  (сух.)

В одном из вариантов осуществления первый сырьевой поток обычно имеет следующий альтернативный объемный состав:

50-70 %  $H_2$

20-40% CO<sub>2</sub>

2-10% CH<sub>4</sub>

1-8% H<sub>2</sub>O

0-5% CO

Всего 0-5% других компонентов, таких как Ar, N<sub>2</sub> и этан.

В системе также необходим второй сырьевой поток, содержащий CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>. Этот второй сырьевой поток может частично или полностью представлять собой продукт сгорания другого газового состава, стороннего по отношению к системе. Соответственно, второй сырьевой поток по составу газа идентичен первому.

В одном из вариантов осуществления второй сырьевой поток имеет более высокое соотношение H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> по сравнению с первым. В конкретных вариантах осуществления соотношение H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> в первом сырьевом потоке составляет 2-3,5, тогда как второй сырьевой поток имеет соотношение H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 2,5-4. Это является преимуществом в случае, когда TOP по изобретению не может достичь той же степени конверсии CO<sub>2</sub>, что и э-ОКВГ. В еще одном варианте осуществления условия способа, включая соотношение H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> в первом сырьевом потоке и соотношение H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> во втором сырьевом потоке, регулируются так, чтобы соотношение H<sub>2</sub>/CO в первом потоке продукта (RAT1) и соотношение H<sub>2</sub>/CO во втором потоке продукта было одинаковым, т.е.,  $0,95 < RAT1/RAT2 < 1,05$  или предпочтительно  $0,98 < RAT1/RAT2 < 1,02$ . Это является преимуществом, поскольку упрощает управление процессом и позволяет установке легче продолжать работу при пониженной производительности, если, например, произойдет отключение TOP.

В одном из вариантов осуществления соотношение H<sub>2</sub>/CO в смеси первого и второго потоков продукта составляет от 1,8 до 2,2, например, от 1,9 до 2,1. Это желательно, например, если синтез-газ будет использоваться для последующего синтеза синтетического топлива, такого как керосин или дизельное топливо, с использованием процесса синтеза Фишера-Тропша.

В одном из вариантов осуществления соотношение (H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>)/(CO+CO<sub>2</sub>) (также известное как модуль синтез-газа) в смеси первого и второго потоков продукта составляет от 1,8 до 2,2, например, от 2,0 до 2,1. Это желательно,

например, если синтез-газ будет использоваться для последующего синтеза метанола.

В одном из аспектов содержание метана в первом сырьевом потоке выше, чем содержание метана во втором сырьевом потоке, предпочтительно причем молярное содержание метана во втором потоке относительно молярного содержания метана в первом сырьевом потоке составляет 0 или менее 0,1. или менее 0,5. Это является преимуществом, поскольку таким образом в реакторе ОКВГ главным образом обеспечивается более эндотермическая схема реакции, позволяющая обеспечить более высокий объемный поток через ТОР.

В одном из вариантов осуществления молярная концентрация пара во втором сырьевом потоке выше, чем молярная концентрация пара в первом сырьевом потоке. Это может быть преимуществом в тех случаях, когда ОКВГ работает при том же или аналогичном давлении, а температура на выходе из ТОР ниже, чем температура на выходе из реактора ОКВГ, и когда используется неселективный катализатор. Если второй сырьевой поток содержит более высокую концентрацию пара, концентрация метана во втором газообразном продукте может поддерживаться на более низком уровне, чем если бы первый и второй сырьевые потоки имели одинаковую концентрацию пара.

В дополнительном варианте химический состав (сухой) первого сырьевого потока и химический состав (сухой) второго сырьевого потока идентичны, тогда как содержание пара во втором сырьевом потоке выше, чем в первом. Соответственно, рабочие параметры можно отрегулировать таким образом, чтобы соотношение  $H_2/CO$  либо метанольный модуль были «идентичными» на выходе из двух реакторов.

В другом варианте осуществления молярное соотношение  $CH_4/CO_2$  в первом и втором сырьевых потоках предпочтительно составляет менее 0,5, например, менее 0,2, предпочтительно менее 0,1.

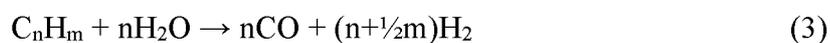
В другом варианте осуществления, где природный газ предварительно кондиционируется путем десульфурации и/или предварительного риформинга, углерод из природного газа составляет менее 20%, предпочтительно менее 10%, более предпочтительно менее 5% от общего количества углерода в первом сырьевом потоке. В другом варианте осуществления, где природный газ

предварительно кондиционируется путем десульфурации и/или предварительного риформинга, углерод из природного газа составляет менее 20%, предпочтительно менее 10%, более предпочтительно менее 5% от общего количества углерода во втором сырьевом потоке. В другом варианте осуществления, где природный газ предварительно кондиционируется путем десульфурации и/или предварительного риформинга, углерод из природного газа составляет менее 20%, предпочтительно менее 10%, более предпочтительно менее 5% от общего количества углерода объединенных вместе первом и втором сырьевых потоках.

В одном из аспектов химический состав первого сырьевого потока такой же, как и у второго сырьевого потока. Первый и второй сырьевые потоки действительно могут происходить из одного основного сырьевого потока. Таким образом, система может включать основной сырьевой поток, содержащий  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , причем указанный основной сырьевой поток предназначен для разделения, по меньшей мере, на указанный первый сырьевой поток, содержащий  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , и указанный второй сырьевой поток, содержащий  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ .

В конкретном варианте осуществления второй сырьевой поток имеет температуру от  $250^\circ\text{C}$  до  $550^\circ\text{C}$ , предпочтительно от  $260^\circ\text{C}$  до  $450^\circ\text{C}$ , предпочтительно от  $270^\circ\text{C}$  до  $400^\circ\text{C}$ , предпочтительно от  $280^\circ\text{C}$  до  $380^\circ\text{C}$ , предпочтительно от  $290^\circ\text{C}$  до  $370^\circ\text{C}$  и наиболее предпочтительно от  $300^\circ\text{C}$  до  $360^\circ\text{C}$ .

Часть первого сырьевого и/или второго сырьевого потока может дополнительно происходить из потока, содержащего углеводороды, который был предварительно подвергнут риформингу перед поступлением в реакторы ОКВГ и ТОР с использованием следующей реакцией:



Вышеупомянутая реакция обычно сопровождается реакцией метанирования и реакцией конверсии водяного газа (обратной реакции (1)), приводящей к образованию смеси, в основном,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и пара.

Примером потока углеводородов является поток, содержащий парафины, такие как этан, пропан, бутаны и/или пентаны. Для парафинов в уравнении (3)  $m=2n+2$ .

Другим примером потока углеводородов является сжиженный нефтяной газ, который рециркулируется из секции синтеза после системы по изобретению, например, из установки синтеза Фишера-Тропша или установки, производящей углеводороды из метанола.

Первым основным компонентом системы является реактор обратной конверсии воды и газа (ОКВГ). Реакция обратной конверсии водяного газа протекает согласно приведенной выше реакции (1). Реакция (1) ОКВГ представляет собой эндотермический процесс, требующий значительных затрат энергии для обеспечения необходимой конверсии. Высокие температуры необходимы для достижения достаточной конверсии диоксида углерода в монооксид углерода, чтобы сделать этот процесс экономически целесообразным.

Реактор ОКВГ может быть выбран из электрического реактора ОКВГ (э-ОКВГ), огневого реактора ОКВГ или автотермического реактора ОКВГ, и предпочтительно представляет собой электрический реактор ОКВГ (э-ОКВГ).

В одном из аспектов реактор ОКВГ, используемый для проведения реакции обратной конверсии водяного газа между  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , представляет собой реактор с обратной конверсией водяного газа с электрическим подогревом (э-ОКВГ). Реактор э-ОКВГ использует реактор с электрическим резистивным нагревом, который обеспечивает более эффективный процесс обратной конверсии водяного газа и существенно снижает или предпочтительно исключает использование ископаемого топлива в качестве источника тепла. Реактор э-ОКВГ может содержать катализатор, который является селективным или неселективным. Предпочтительно реактор э-ОКВГ содержит неселективный катализатор.

В одном из вариантов осуществления реактор э-ОКВГ включает:

- структурированный катализатор, выполненный с возможностью катализа указанной реакции ОКВГ, при этом указанный структурированный катализатор содержит макроскопическую структуру электропроводящего материала, при этом указанная макроскопическая структура поддерживает керамическое покрытие, причем указанное керамическое покрытие поддерживает каталитически активный материал (для селективного э-ОКВГ);

- структурированный катализатор, содержащий макроскопическую структуру электропроводящего материала, при этом указанная макроскопическая структура поддерживает керамическое покрытие, причем указанное керамическое покрытие поддерживает неселективный каталитически активный материал (для неселективного э-ОКВГ);
- при необходимости, верхний слой, содержащий неселективный гранулированный катализатор,
- герметичный корпус, в котором находится указанный структурированный катализатор; при этом указанный герметичный корпус содержит впускное отверстие для подачи указанного сырьевого потока и выпускное отверстие для выпуска продукта синтез-газа; причем указанное входное отверстие расположено таким образом, что указанный сырьевой поток поступает в указанный структурированный катализатор через первый конец указанного структурированного катализатора, и указанный продукт синтез-газа выходит из указанного структурированного катализатора через второй конец указанного структурированного катализатора;
- теплоизоляционный слой между указанным структурированным катализатором и указанным герметичным корпусом;
- по меньшей мере, два проводника, электрически соединенных с указанным структурированным катализатором и с источником электропитания, расположенным вне указанного корпуса под давлением, причем указанный источник электропитания рассчитан на нагрев, по меньшей мере, части указанного структурированного катализатора до температуры, по меньшей мере, 500°C путем прохождения электрического тока через указанную макроскопическую структуру электропроводящего материала; причем указанные, по меньшей мере, два проводника подключены к структурированному катализатору в положении на структурированном катализаторе ближе к указанному первому концу указанного структурированного катализатора, чем к указанному второму концу указанного структурированного катализатора, и причем структурированный катализатор выполнен с возможностью направления электрического тока для его прохождения для его прохождения от одного

проводника по существу ко второму концу структурированного катализатора и возвращения ко второму из указанных, по меньшей мере, двух проводников.

Удобно то, что герметичный корпус имеет расчетное давление от 2 до 50 бар. Герметичный корпус также может иметь расчетное давление от 50 до 200 бар. По меньшей мере, два проводника обычно проходят через герметичный корпус в трубке, в результате чего, по меньшей мере, два проводника электрически изолированы от герметичного корпуса. Герметичный корпус может дополнительно содержать одно или несколько входных отверстий рядом с, по меньшей мере, одной трубкой или в сочетании с ним, что позволяет охлаждающему газу протекать над, вокруг, рядом или внутри, по меньшей мере, одного проводника внутри указанного герметичного корпуса. Температура газа на выходе из реактора э-ОКВГ составляет 900 °С или более, предпочтительно 1000 °С или более, еще более предпочтительно 1100 °С или более.

Реактор э-ОКВГ также может иметь другую конструкцию, и/или тепло может передаваться индукционным способом.

Реактор э-ОКВГ в качестве альтернативы может содержать первый нагревательный конец, где сырьевой газ нагревается электрически до высокой температуры, такой как 800 - 1000°С, и второй конец, содержащий слой (адиабатического) катализатора, включающий селективный или неселективный катализатор, или сочетание катализаторов.

В одном из вариантов осуществления реактор ОКВГ представлен огневым реактором ОКВГ. Огневой реактор ОКВГ может состоять из ряда помещенных внутри печи трубок, заполненных гранулами катализатора. Трубки обычно довольно длинные, например, 10 - 13 метров, и обычно имеют относительно небольшой внутренний диаметр, например, от 80 до 160 мм, что в совокупности обеспечивает большую площадь внешней поверхности и облегчает передачу тепла в катализатор. Катализатор может представлять собой селективный катализатор, неселективный катализатор или их сочетание. Для работы огневого реактора ОКВГ необходим топливный газ. Размещенные в печи горелки обеспечивают необходимое тепло для реакций за счет сгорания топливного газа. Существует общее ограничение получаемого теплового потока из-за механических

ограничений, в связи с чем производительность увеличивается за счет увеличения количества труб и размера печи. Этот тип устройства реактора часто использовался для парового риформинга, более подробную информацию о котором можно получить в материалах по данной области техники, например, «Производство синтез-газа для синтеза ФТ»; Глава 4, стр.258-352, 2004 г. Также могут быть предусмотрены и другие типы огневых реакторов ОКВГ.

В одном из вариантов осуществления реактор ОКВГ представляет собой автотермический реактор ОКВГ или, более предпочтительно, один или несколько предварительных реакторов, за которыми следует автотермический реактор ОКВГ.

В этом случае первый сырьевой поток направляется в (первый) предварительный реактор с неселективным катализатором, в котором протекают реакции (1) и (2). Отходящий газ из первого предварительного реактора, при необходимости, может охлаждаться и отправляться в следующий предварительный реактор, в котором происходят те же самые реакции. Могут использоваться дополнительные предварительные реакторы. Предварительные реакторы обычно являются адиабатическими или нагреваемыми. Газ на выходе из последнего предварительного реактора направляется в автотермический реактор ОКВГ.

Основными элементами автотермического реактора ОКВГ являются горелка, камера сгорания и слой катализатора, заключенный в герметичный корпус с огнеупорной футеровкой. Для работы автотермического реактора ОКВГ необходима подача кислорода. В автотермическом реакторе ОКВГ частичное сжигание сырья автотермического реактора ОКВГ субстехиометрическими количествами кислорода сопровождается обратной конверсией водяного газа и, при необходимости, также паровым риформингом частично сгоревшего газа в неподвижном слое катализатора. Обычно на выходе из реактора газ находится в равновесии или близко к нему относительно реакций конверсии водяного газа и парового риформинга. Температура выходящего газа обычно находится в диапазоне от 850 до 1100°C. Этот тип устройства реактора часто использовался для производства синтез-газа из углеводородного сырья, более подробную информацию о чем можно найти в материалах по данной области техники, например, в «Исследования в области науки о поверхности и катализа», том 152, «Производство синтез-газа для синтеза ФТ»; глава 4, с.258-352, 2004 г.

Также можно использовать огневой реактор ОКВГ, за которым следует автотермический реактор ОКВГ. В этом случае поток на выходе из реактора ОКВГ направляется в автотермический реактор ОКВГ. Отходящий газ из реактора ОКВГ в этом случае обычно имеет температуру 700-900°C.

Также возможен электрический реактор ОКВГ, за которым следует автотермический реактор ОКВГ. Отходящий газ на выходе из электрического реактора ОКВГ в этом случае обычно имеет температуру 700-900°C.

Первый сырьевой поток согласно описанию выше предназначен для подачи в реактор ОКВГ и преобразования в первый поток продукта, содержащий CO.

Вторым основным компонентом системы является теплообменный реактор (ТОР). В целях настоящего изобретения под ТОР понимается реактор, в котором горячий газ, протекающий со стороны нагрева, используется для подачи тепла путем конвекции со стороны нагрева через стенку на технологическую сторону, где протекает газ, и при этом газ на технологической стороне имеет более низкую температуру, чем горячий газ на стороне нагрева. ТОР выполнен с возможностью использования горячего газа для подачи тепла для эндотермической реакции путем теплообмена, обычно через стенку трубы. В качестве примера устройства установки теплообменного риформинга можно привести несколько параллельных трубок, обычно заполненных гранулированным катализатором, в которые поступает сырьевой газ. В нижней части реактора газообразный продукт из трубок, заполненных катализатором, смешивается с горячим синтез-газом из находящихся ранее по ходу процесса установок риформинга, и объединенный синтез-газ осуществляет теплообмен с трубками, которые заполнены катализатором. Также возможны и другие варианты устройства теплообменных реакторов.

Катализатор ТОР может представлять собой селективный катализатор, который активен в отношении реакции конверсии CO<sub>2</sub> (ОКВГ), такой как CuZn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO, или MnO/ZrO<sub>2</sub>.

В предпочтительном варианте катализатор ТОР является неселективным. В качестве примеров таких катализаторов можно привести Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiIr/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ni/ZrO<sub>2</sub>, Ru/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ir/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ru/ZrO<sub>2</sub>, NiIr/ZrO<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C, W<sub>2</sub>C, CeO<sub>2</sub>, благородный металл на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Среди других

примеров активные металлы, такие как никель, иридий, родий и/или рутений на различных формах алюмината кальция.

ТОР имеет, по меньшей мере, технологическую сторону и, по меньшей мере, сторону нагрева. Технологические стороны и стороны нагрева отделены друг от друга внутренней стенкой(ами), благодаря чему поток жидкости между сторонами невозможен, но возможен перенос тепла от стороны нагрева к технологической стороне. В одном из аспектов ТОР может содержать две стороны нагрева.

Технологическая сторона ТОР – это та сторона, в которой происходит химическая реакция. Технологическая сторона ТОР может включать один или несколько катализаторов, которые ускоряют выбранную химическую реакцию.

Сторона нагрева ТОР не предназначена для протекания химических реакций. Вместо этого тепловая энергия горячей жидкости, проходящей через сторону нагрева, передается на технологическую сторону.

ТОР может представлять собой типичный кожухотрубный теплообменный реактор, включающий множество трубок, расположенных внутри корпуса. Существует жидкостное сообщение между внутренней частью всех трубок, но при этом жидкостное сообщение между внутренней и внешней частью трубок не предусмотрено. При работе одна жидкость течет через внутреннюю часть трубок, а вторая жидкость течет в корпусе снаружи трубок. Тепло передается от одной жидкости к другой через стенки трубок. На каждом конце пучка трубок расположено устройство коллекторного типа.

ТОР обычно работает при давлении, близком к давлению соответствующего реактора, которым в настоящем изобретении является реактор ОКВГ, такой как э-ОКВГ.

Второй сырьевой поток (согласно описанию выше) предназначен для подачи на технологическую сторону ТОР. На технологической стороне происходит преобразование второго сырьевого потока во второй поток продукта, содержащий СО. Это может происходить как с селективным, так и с неселективным катализатором.

По меньшей мере часть, а предпочтительно весь первый поток продукта предназначен для подачи на сторону нагрева ТОР таким образом, что тепло от

первого потока продукта передается на технологическую сторону ТОР. Таким образом, становится возможным преобразование второго сырьевого потока во второй поток продукта, содержащий СО, на технологической стороне ТОР. В то же время обеспечивается охлаждение первого потока продукта.

Обычно температура второго потока продукта превышает  $800^{\circ}\text{C}$ , например, выше  $850^{\circ}\text{C}$  или выше  $900^{\circ}\text{C}$ .

Таким образом, настоящее изобретение описывает способ, в котором теплообменный реактор используется как интегрированная часть установки для производства газа с содержанием СО, в синергии с реактором ОКВГ. За счет использования первого реактора ОКВГ для конверсии первого сырьевого потока, содержащего  $\text{CO}_2$  в СО путем реакции с  $\text{H}_2$  получается первый поток продукта, который можно использовать в качестве источника тепла для второго теплообменного реактора, где второй сырьевой поток, содержащий  $\text{CO}_2$ , может быть преобразован в СО. Сочетание, в частности, э-ОКВГ и теплообменного реактора придает надежность такой установке, поскольку реактор э-ОКВГ (зависящий от электричества для своей работы) имеет риск остановки в случае отключения электроэнергии или чего-то подобного, пока установка теплообменного риформинга не обеспечит наличие другого источника тепла.

Смесительные средства могут быть расположены по ходу процесса после ТОР и предназначены для объединения охлажденного первого потока продукта, содержащего СО, с (при необходимости, охлажденным) вторым потоком продукта, содержащим СО, с получением третьего потока продукта, содержащего СО.

В одном из аспектов, по меньшей мере, часть второго потока продукта предназначена для подачи на сторону нагрева ТОР в виде отдельного потока либо в смеси с первым потоком продукта, за счет чего получается второй поток охлажденного продукта (если он подается отдельно к первому потоку продукта) или третий поток продукта (т.е. сочетание первого и второго потоков продукта). Таким образом можно достичь повышенной рекуперации тепла и реализовать энергоэффективную конструкцию установки.

В этом аспекте ТОР может иметь две отдельные стороны нагрева, при этом второй поток продукта подают на сторону нагрева, отдельную от стороны первого потока продукта. Такой ТОР показан на Фигуре 3.

В другом аспекте, по меньшей мере, часть второго потока продукта предназначена для подачи на сторону нагрева ТОР в смеси с первым потоком продукта, при этом указанный поток продукта ТОР выполнен с возможностью вывода третьего потока продукта с его стороны нагрева.

Такое расположение выгодно применяется в случае, когда как первый, так и второй потоки продукта должны использоваться в одной и той же последующей области применения, поэтому смешивание с таким же успехом может быть выполнено в ТОР, чтобы таким образом довести до максимума использование площади теплопередачи в оборудовании.

В конкретном варианте ТОР содержит несколько двойных трубок. Под двойными трубками понимаются две концентрические трубки одинаковой длины, внутренняя трубка из которых имеет меньший диаметр по сравнению с внешней. При таком устройстве катализатор размещается как во внутренних трубках, так и между внешними. Часть второго сырьевого потока газа протекает от входа в реактор ТОР через заполненные катализатором внутренние трубки к другому концу реактора ТОР. Оставшаяся часть второго сырьевого потока газа протекает через заполненные катализатором области между внешними трубками. Второй газовый продукт, состоящий из газа, выходящего из заполненных катализатором внутренних трубок и заполненных катализатором областей между внешними трубками, смешивается с первым газовым продуктом, в результате чего получается третий газовый продукт. Третий газовый продукт протекает по существу в противоточном режиме через кольцевое пространство между внутренней и внешней трубками, образуя охлажденный третий газовый продукт. Охлаждение третьего газового продукта обеспечивает необходимое тепло для сторон процесса (внутренние трубки, заполненные катализатором, и пространство между внешними трубками). Это пример системы, в которой ТОР имеет две технологические стороны.

В другом варианте осуществления третий поток продукта дополнительно охлаждается в теплообменнике (котле-утилизаторе), в котором тепло используется для выработки пара из потока воды. Этот дополнительно охлажденный третий поток продукта обычно имеет температуру 300-550°C. Произведенный пар можно использовать для различных целей, например, в качестве части первого и/или второго сырьевого потока, для производства электроэнергии или в качестве потока

сырья для установки электролиза при производстве водорода. В этом случае установка электролиза может быть расположена последовательно с реактором э-ОКВГ и/или ТОР. Произведенный в установке электролиза водород может добавляться непосредственно в реакторы э-ОКВГ и/или ТОР как часть или весь водород в составе первого и/или второго сырьевого потока.

Дополнительно охлажденный третий поток продукта может иметь температуру 300 - 550°C после использования для выработки пара согласно описанию выше. Этот дополнительно охлажденный третий поток продукта впоследствии можно также использовать для дополнительного нагрева, например, для предварительного нагрева части или всего первого и/или второго сырьевых потоков. Даже если дополнительно охлажденный третий поток продукта имеет высокое содержание монооксида углерода, можно избежать сильного металлического запыливания, поскольку температура поверхностей теплопередачи достаточно низкая.

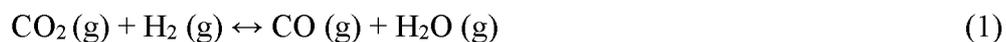
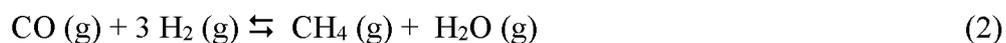
Если охлажденные первый и второй потоки продукта не смешаны или смешаны только частично, аналогичная схема может иметь место с одним или обоими потоками.

Третий поток продукта может использоваться в качестве источника тепла, например, для предварительного нагрева части или всего первого и/или второго сырьевого потока. Преимущество этого заключается в оптимизации энергоэффективности. Аналогичная схема может иметь место с охлажденными первым и/или вторым потоками.

Предварительный нагрев первого и/или второго потока и выработка пара могут происходить параллельно либо последовательно.

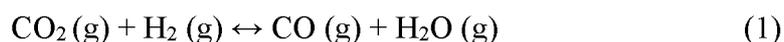
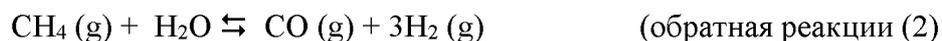
Система может включать конкретный ТОР. В этом аспекте технологическая сторона ТОР включает входное отверстие на технологической стороне (через которое второй сырьевой поток поступает в ТОР) и выпускное отверстие на технологической стороне (через которое второй поток продукта выходит из ТОР). Первая реакционная зона (I) расположена ближе всего к входному отверстию на технологической стороне, а вторая реакционная зона (II) расположена ближе всего к выпускному отверстию на технологической стороне.

В этом аспекте ТОР первая реакционная зона (I) предназначена для проведения общей экзотермической реакции второго сырьевого потока, при этом общая экзотермическая реакция включает, по меньшей мере, следующие реакции, которые протекают слева направо:



Обе эти реакции протекают в первой реакционной зоне (I).

В этом аспекте ТОР вторая реакционная зона (II) предназначена для проведения общей эндотермической реакции, при этом общая эндотермическая реакция включает, по меньшей мере, следующие реакции, которые протекают слева направо:



Обычно, как реакция конверсии ОКВГ/водяного газа, так и реакции парового риформинга/метанирования находятся в химическом равновесии или близко к нему на выходе из реактора. В частности, в этом аспекте используется неселективный катализатор.

В одном из аспектов технологическая сторона ТОР имеет общую протяженность от входного отверстия технологической стороны до выпускного отверстия технологической стороны, и при этом первая реакционная зона (I) имеет протяженность менее 50%, например, менее 30%, предпочтительно менее 20%, более предпочтительно менее 10% от общей длины технологической стороны ТОР. Первый катализатор может быть расположен, по меньшей мере, в первой реакционной зоне (I) и может, по меньшей мере, частично заходить во вторую реакционную зону (II).

В еще одном варианте осуществления один и тот же тип неселективного катализатора используется как в первой, так и во второй реакционных зонах.

Соответственно, по меньшей мере, конец первой реакционной зоны (I), который расположен ближе всего к входному отверстию технологической стороны ТОР, не находится в непосредственном контакте со стороной нагрева ТОР, в результате чего этот конец первой реакционной зоны (I) главным образом

нагревается за счет повышения адиабатической температуры, вызванного указанной экзотермической реакцией. Входное отверстие ТОР со стороны технологического процесса является тем концом ТОР, куда поступает газ второго сырьевого потока. Указанный конец технологической стороны первой реакционной зоны (I), который не находится в непосредственном контакте со стороной нагрева ТОР, может представлять собой концевую секцию, имеющую протяженность до 25% от общей протяженности технологической стороны первой реакционной зоны (I) в направлении от входного до выпускного отверстия технологической стороны. В частности, указанная концевая секция имеет протяженность 5 - 20%, предпочтительно 5 - 10% от общей протяженности технологической стороны первой реакционной зоны в направлении от входного до выпускного отверстия технологической стороны.

Важно избегать образования углерода на катализаторе как в реакторе ТОР, так и в огневом или электрическом реакторе ОКВГ. Кроме того, хорошо известно, что риск металлического запыливания существует при производстве газов, содержащих СО, и особенно при охлаждении таких газов. Настоящее изобретение позволяет избежать или существенно снижает риск как образования углерода, так и металлического запыливания в реакторе ТОР.

Металлическое запыливание может происходить на металлических стенках в присутствии газов, содержащих СО. Химическая реакция, приводящая к металлическому запыливанию, часто представлена одной из следующих:



Первая реакция известна как реакция Будуара, а вторая – как реакция восстановления СО. Металлическое запыливание в тяжелых случаях может привести к быстрому разрушению металлических стенок и к серьезным отказам оборудования.

В качестве основной части изобретения использование неселективного катализатора предпочтительнее использования селективного по нескольким причинам, которые будут разъясняться ниже:

При использовании неселективного катализатора в первой реакционной зоне (I) помимо реакции ОКВГ происходит метанирование. Это приводит к высвобождению химической энергии для нагрева системы и, как следствие, к повышению температуры, поскольку метанирование является экзотермическим. Поскольку реакция восстановления CO также является экзотермической, повышение температуры, вызванное реакцией метанирования, приводит к снижению потенциала реакции восстановления CO, и, когда температура поднимется до определенного уровня, потенциал для реакции восстановления CO будет полностью утрачен. Этот точный уровень будет зависеть от конкретной концентрации реагента, температуры на входе и давления, но обычно находится в диапазоне 500-800°C, выше которого реакция восстановления CO не может происходить. Обратите внимание, что экзотерма, генерируемая реакцией метанирования, приводит к максимальному повышению температуры в активном центре катализатора на поверхности структурированного катализатора, который также является местом, где может происходить образование углерода. Следовательно, эта экзотерма оказывает выраженное положительное воздействие на снижение потенциала образования углерода на катализаторе.

В целом, устройство этого TOP позволяет облегчить реакцию обратной конверсии водяного газа и реакцию метанирования внутри реакторной системы без возникновения побочных реакций образования углерода на катализаторе или металлических поверхностях, поскольку реакция метанирования, как это ни парадоксально, смягчает все это. Конкретная конфигурация реакторной системы, которая позволяет повысить температуру от относительно низкой на входе до очень высокой температуры газового продукта, превышающей 500°C, предпочтительно более 800°C и еще более предпочтительно более 900°C или 1000°C, означает, что образовавшийся в результате реакции метанирования метан будет находиться в первой реакционной зоне (I) реактора TOP, но при превышении уровня около 600–800°C этот метан в результате реакции обратного метанирования начнет превращаться обратно в продукт с высоким содержанием CO. Это устройство элегантно позволяет удалить часть CO и сформировать некоторое количество H<sub>2</sub>O внутри слоя катализатора в температурном диапазоне, в котором восстановление CO является проблематичным, но затем позволяет воспроизводить CO в высокотемпературной зоне с низким углеродным

потенциалом или без него. По сути, использование высокой температуры газообразного продукта означает, что конечный продукт может быть обеспечен при очень низкой концентрации метана, несмотря на то, что метан имеет пиковую концентрацию где-то в зоне реакции. В одном из вариантов осуществления реакторная система работает без метана или с очень малым его количеством в сырьевом потоке и только с очень небольшим количеством метана в газовом продукте, но с пиком концентрации метана внутри зоны реакции выше, чем в сырьевом потоке и/или газовом продукте. При необходимости, эта пиковая концентрация метана внутри реакционной зоны может быть на порядок выше, чем концентрации метана на входе и выходе.

Использование неселективного катализатора также предусматривает преимущество, которое заключается в том, что небольшие количества метана или других углеводородов в ТОР могут преобразовываться в синтез-газ.

Как указано выше, при использовании неселективного катализатора имеет место низкая концентрация СО и низкая вероятность образования углерода. Если предположить, что газ на технологической стороне реактора ТОР находится в равновесии по отношению к реакциям (1) и (2), то обычно не будет термодинамического потенциала для образования углерода по любой из реакций (4) и (5). Если используется селективный катализатор и происходит только реакция (1) (т.е. реакция (2) не происходит), то концентрация СО будет значительно выше. В этом случае обычно будет существовать термодинамический потенциал образования углерода из обеих реакций (4) и (5), и, следовательно, риск образования углерода существенно выше.

Приведенные выше аргументы в пользу использования неселективного катализатора в реакторе ТОР также применимы и к использованию неселективного катализатора в электрических или огневых реакторах ОКВГ.

В одном из аспектов система может дополнительно содержать камеру сгорания и третий сырьевой поток топлива, причем указанный третий сырьевой поток топлива предназначена для подачи в камеру сгорания и сжигания в ней в присутствии окислителя для обеспечения пятого сырьевого потока сгоревшего газа, причем указанный пятый сырьевой поток предназначен для подачи на сторону нагрева ТОР отдельно или в смеси с указанным первым и/или указанным вторым

потоками продукта. Предпочтительно, чтобы окислитель в указанной камере сгорания представлял собой по существу чистый кислород, предпочтительно более 90% кислорода, наиболее предпочтительно более 99% кислорода. Это предоставляет возможность поддерживать работу ТОР, пока он напрямую не связан с ОКВГ, или, в качестве альтернативы, увеличить передаваемую нагрузку ТОР, чтобы тем самым способствовать увеличению производства СО во втором потоке продукта.

Третий сырьевой поток топлива может представлять собой сырьевой поток с содержанием водорода, который сжигается с переходом в пятый сырьевой поток, в котором содержится пар. Наличие по существу чистого пара в качестве пятого сырьевого потока является предпочтительным, когда он смешивается либо с первым, либо со вторым потоком продукта, поскольку пар легко удаляется снова и, таким образом, не влияет на качество полученного синтез-газа.

В качестве альтернативы, третий сырьевой поток топлива может представлять собой сырье, содержащее метан и/или другие углеводороды, в результате чего пятый сырьевой поток представляет собой поток с содержанием диоксида углерода и водяного пара. Таким образом, СО<sub>2</sub> может выгодным образом извлекаться из последующего ТОР и использоваться в качестве сырья для первого и/или второго сырьевого потока. В одном из вариантов осуществления внешняя горелка работает субстехиометрически, и пятый сырьевой поток может содержать СН<sub>4</sub>, СО и/или Н<sub>2</sub>. В частности, интересен здесь тот факт, является ли Н<sub>2</sub> субстехиометрическим по отношению к О<sub>2</sub>.

Когда пятый сырьевой поток подают отдельно на сторону нагрева ТОР, как указано выше, охлажденный пятый сырьевой поток может использоваться далее по ходу процесса после ТОР, как часть указанного первого сырьевого потока, содержащего СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>, и/или как часть указанного второго сырьевого потока, содержащего СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>. Охлаждение этого сырьевого потока может привести к конденсации в нем части пара.

Обычно охлажденный пятый сырьевой поток будет охлажден в достаточной степени для конденсации Н<sub>2</sub>О перед отправкой на сторону сырьевого потока (см. Фигуру 5). Поэтому система может включать в себя дополнительный этап конденсации.

В конкретном аспекте системы, в которой реактор ОКВГ представляет собой электрический реактор обратной конверсии водяного газа (э-ОКВГ) или огневой реактор ОКВГ, ТОР устроен таким образом, чтобы производить более 20%, более 30% или более 40 %, или более 50%, или более 60% от общего количества  $\text{CO}$ , производимого реактором ОКВГ и ТОР.

В другом аспекте системы, в которой реактор ОКВГ представляет собой электрический реактор обратной конверсии водяного газа (э-ОКВГ) или огневой реактор ОКВГ, и в которой система выполнена таким образом, что молярный поток, состоящий из второго сырьевого потока, составляет более 20%, более 30% или более 40%, или более 50%, или более 60% от общего объединенного молярного потока первого и второго сырьевых потоков.

В другом аспекте системы, в которой реактор ОКВГ представляет собой электрический реактор обратной конверсии водяного газа (э-ОКВГ) или огневой реактор ОКВГ, и в которой система выполнена таким образом, что молярный поток  $\text{CO}_2$  во втором сырьевом потоке составляет более 20%, более 30% или более 40%, или более 50%, или более 60% от общего объединенного молярного потока  $\text{CO}_2$  в первом и втором сырьевых потоках.

Реактор ОКВГ и ТОР системы по изобретению устроены параллельно. Это означает, что первый поток продукта не подают на технологическую сторону ТОР, а второй поток продукта не подают на технологическую сторону ОКВГ.

Система по настоящему изобретению обеспечивает устройство, включающее реактор ОКВГ и параллельную конфигурацию ТОР I. Такое устройство обеспечило возможность увеличения производственной мощности установки по сравнению с автономным реактором ОКВГ и реактором ОКВГ и ТОР в серийной сборке. Кроме того, такое параллельное устройство обеспечивает возможность получения выходного потока продукта из системы в виде объединенных первого и второго потоков продукта, при этом состав объединенного потока продукта может выбираться из очень широкого диапазона составов. Таким образом, реактор ОКВГ можно, например, использовать для получения основного газового продукта с выбранным молярным составом, а ТОР можно затем использовать для получения газового продукта с другим молярным составом, который можно использовать для регулирования молярного состава

объединенного потока продукта до выбранного состава. Системой можно управлять довольно просто, например, контролируя количество и состав второго сырьевого потока, подаваемого в ТОР. Таким образом, изобретение предоставило систему с высокой степенью гибкости в отношении состава потока продукта.

Также параллельное устройство реактора ОКВГ и ТОР обеспечило возможность регулирования температуры объединенного газового продукта из системы, поскольку температура второго газового продукта из ТОР ниже, чем температура первого газового продукта из ОКВГ. Желательно обеспечить более низкую температуру газового продукта из системы, поскольку это облегчает управление теплом далее в системе.

Кроме того, параллельное устройство реактора ОКВГ и ТОР обеспечило возможность использовать тепло, содержащееся в горячем первом потоке продукта из реактора ОКВГ, в качестве средства для нагрева в ТОР, за счет чего повышается энергоэффективность системы, в частности потребление энергии на кубический метр производимого газового продукта. Реализация изобретения заключается в том, что заметное снижение энергопотребления может достигаться за счет параллельного устройства реактора ОКВГ и ТОР.

Настоящее изобретение также обеспечивает способ конверсии  $\text{CO}_2$  в системе, включающей:

- первый сырьевой поток, содержащий  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ ,
- второй сырьевой поток, содержащий  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ ,
- реактор обратной конверсии водяного газа (ОКВГ), который предпочтительно представляет собой электрический реактор обратной конверсии водяного газа (э-ОКВГ), и
- теплообменный реактор (ТОР), который имеет, по меньшей мере, технологическую сторону и, по меньшей мере, сторону нагрева.

Способ включает в себя следующие этапы:

- подачу первого сырьевого потока, содержащего  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , в реактор ОКВГ и его преобразование в первый поток продукта, содержащий  $\text{CO}$ ;
- подачу второго сырьевого потока, содержащего  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , на технологическую сторону ТОР;

- обеспечение подачи, по меньшей мере, части первого потока продукта на сторону нагрева ТОР таким образом, что тепло от первого потока продукта передается на технологическую сторону ТОР, за счет чего обеспечивается преобразование второго сырьевого потока во второй поток продукта, содержащий СО, на технологической стороне ТОР, благодаря чему получается охлажденный первый поток продукта.

В этом способе реактор ОКВГ может быть выбран из электрического реактора обратной конверсии водяного газа (ОКВГ), огневого реактора ОКВГ или автотермического реактора ОКВГ. Также можно использовать огневой реактор ОКВГ, за которым следует автотермический реактор ОКВГ. В этом случае поток на выходе из реактора ОКВГ направляется в автотермический реактор ОКВГ. Отходящий газ из реактора ОКВГ в этом случае обычно имеет температуру 700-900°C.

Также возможен электрический реактор ОКВГ, за которым следует автотермический реактор ОКВГ. Отходящий газ на выходе из электрического реактора ОКВГ в этом случае обычно имеет температуру 700 - 900°C.

Соответственно, когда реактор ОКВГ представляет собой электрический реактор с обратной конверсией водяного газа (э-ОКВГ) или огневой реактор ОКВГ, то более 20%, более 30% или более 40%, или более 50%, или более 60% от общей мощности реактора ОКВГ и ТОР можно разместить в ТОР. Кроме того, когда реактор ОКВГ представляет собой электрический реактор с обратной конверсией водяного газа (э-ОКВГ) или огневой реактор ОКВГ, то ТОР производит более 20%, более 30% или более 40%, или более 50%, или более 60% от общего количества СО, производимого реактором ОКВГ и ТОР.

В другом аспекте, где реактор ОКВГ представляет собой электрический реактор обратной конверсии водяного газа (э-ОКВГ) или огневой реактор ОКВГ, молярный поток, состоящий из второго сырьевого потока, составляет более 20%, более 30% или более 40%, или более 50%, или более 60% от общего объединенного молярного потока первого и второго сырьевого потока.

Соответственно, молярный поток углерода второго сырьевого потока может составлять более 20%, более 30% или более 40%, или более 50%, или более 60% от

общего объединенного молярного потока углерода первого и второго сырьевого потока.

В конкретном аспекте способа, в котором реактор ОКВГ представляет собой электрический реактор с обратной конверсией водяного газ (э-ОКВГ) или огневой реактор ОКВГ, содержание CO, образующегося в ТОР, составляет более 20%, более 30% или более 40%, или более 50%, или более 60% по сравнению с CO, произведенным в реакторе ОКВГ.

В другом аспекте способа, в котором реактор ОКВГ представляет собой электрический реактор обратной конверсии водяного газа (э-ОКВГ) или огневой реактор ОКВГ, и молярный поток CO<sub>2</sub> во втором сырьевом потоке составляет более 20%, более 30% или более 40%, или более 50%, или более 60% от общего объединенного молярного потока CO<sub>2</sub> в первом и втором сырьевых потоках.

Условия эксплуатации ТОР могут быть рассчитаны на обеспечение температуры охлажденного первого потока продукта и/или охлажденного второго потока продукта и/или охлажденного третьего потока продукта на выходе из ТОР выше критического предела металлического запыливания. Это означает, что температура будет достаточно высока, в результате чего отсутствует термодинамический потенциал для металлического запыливания, либо термодинамический потенциал достаточно низок, в связи с чем металлического запыливания не происходит или происходит очень медленно.

При работе с газами с содержанием CO при повышенных температурах необходимо учитывать образование углерода в результате так называемого явления металлического запыливания. Основными реакциями образования углерода, которые следует учитывать, являются реакция Будуара и реакции восстановления CO, описанные выше.

Обе реакции являются экзотермическими и, следовательно, протекают при более низких температурах.

Мерой оценки риска образования углерода является активность углерода (a<sub>c</sub>) по формуле:

$$a_c = K_{eq}(\text{CO red}) \cdot p(\text{CO}) \cdot p(\text{H}_2) / p(\text{H}_2\text{O}),$$

где  $K_{eq}(\text{CO red})$  – это константа термодинамического равновесия реакции восстановления CO при данной температуре, а  $p(i)$  – это парциальное давление  $i$ . Обратите внимание, что образование углерода при  $a_c < 1$  невозможно. Температура, при которой  $a_c=1$ , известна как температура восстановления монооксида углерода,  $T_{CO}$ .

Аналогичное выражение можно составить и для реакции Будуара. Температура, при которой  $a_c=1$  для реакции Будуара, известна как температура Будуара,  $T_B$ .

В одном из аспектов температура на выходе охлажденного первого потока продукта и/или охлажденного второго потока продукта и/или охлажденного третьего потока продукта составляет 500°C или выше, 600°C или выше, 700°C или выше, или 800°C или выше. За счет контроля температуры потока охлажденного продукта можно контролировать и риск металлического запыливания, при этом, как правило, более низкие температуры способствуют увеличению (нежелательного) потенциала (более высокого значения  $a_c$ ) металлического запыливания из-за экзотермической природы соответствующих реакций.

Контроль температуры может осуществляться за счет правильного устройства реактора TOP. Одним из способов достижения этого является сведение к минимуму или исключение передачи тепла от стороны нагрева к технологической стороне в зоне реакции (I). Согласно описанию выше, в предпочтительном варианте осуществления большая часть или все повышение температуры в реакционной зоне (I) вызвано адиабатическим повышением температуры вследствие реакции метанирования при использовании неселективного катализатора. В предпочтительном варианте температура газа, выходящего из первой реакционной зоны (I), составляет выше 650°C, более предпочтительно выше 700°C и наиболее предпочтительно выше 750°C. Температура газа, выходящего из реактора TOP со стороны нагрева, должна быть выше температуры газа, выходящего из зоны реакции (I) с технологической стороны, если в зоне реакции (I) не происходит теплопередачи между технологической стороной процесса и стороной нагрева. Следовательно, одним из способов поддержания высокой температуры газа (например, охлажденного первого газового продукта), выходящего из реактора TOP со стороны нагрева, является предотвращение или

сведение к минимуму теплопередачи в реакторе ТОР в реакционной зоне (I). Это можно сделать, например, за счет следующего:

- 1) Установить адиабатический неселективный катализатор перед реактором ТОР согласно описанию выше;
- 2) Большая часть или вся первая реакционная зона (I) не находится в прямом тепловом контакте со стороной нагрева ТОР или внутри ТОР.
- 3) Такие средства, как изоляция, предусмотрены в части реактора ТОР между технологической стороной и стороной нагрева, по меньшей мере, в части реакционной зоны (I).

В одном из вариантов осуществления согласно пунктам 1) или 2) выше второй сырьевой поток реагирует адиабатически согласно реакциям (1) и (2) при равновесии (или близком к нему состоянию).

В большинстве случаев на установках по производству газов с высоким содержанием СО (например, газа с содержанием сухого СО не менее 20%) использование реакторов теплообменного типа невозможно из-за металлического запыливания. Тем не менее, согласно настоящему изобретению использование реактора ТОР возможно без вредного металлического запыливания, при этом с повышением эффективности установки. Использование реактора ТОР снижает потребляемую мощность в реакторе э-ОКВГ по сравнению с ситуацией с автономным реактором э-ОКВГ.

Охлажденный первый поток продукта и/или охлажденный второй поток продукта и/или охлажденный третий поток продукта при температуре в охлажденном состоянии на выходе из ТОР соответственно имеет фактическую активность углерода в газе в реакции восстановления СО ниже 100, или ниже 50, или ниже 10, или ниже 5, или ниже 1. В предпочтительном варианте осуществления, где ТОР имеет экзотермическую первую реакционную зону (I), связанное с этим повышение температуры элегантно увеличивает температуру на технологической стороне до такой степени, что формируется минимальная температура охлажденного газового продукта, и, следовательно, это ограничивает активность углерода ( $a_c$ ) реакции восстановления СО до 20 или даже 10 в некоторых вариантах осуществления.

В одном из вариантов осуществления температура охлажденного первого потока продукта и/или охлажденного второго потока продукта и/или охлажденного третьего потока продукта составляет менее чем на 150°C, предпочтительно менее чем на 100°C или менее чем на 50°C ниже, чем температура Будуара и/или температура восстановления СО.

В одном из аспектов соотношение  $H_2/CO$  в первом газовом продукте, втором газовом продукте и/или третьем охлажденном потоке продукта находится в диапазоне от 0,5 до 3,0, например, в диапазоне 1,9-2,1, или в диапазоне 2-3. Кроме того, соотношение  $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$  первого газового продукта, второго газового продукта и/или третьего охлажденного потока продукта может находиться в диапазоне от 1,5 до 2,5, например, в диапазоне 1,9-2,1 или в диапазоне 2-2,05.

Признается, что возможность металлического запыливания в действительности должна оцениваться по температуре стенки ТОР вблизи выпускного отверстия ТОР. Тем не менее, разница условий у стенки ТОР будет зависеть от конструкции ТОР и будет близка к условиям газа на выходе (температура, давление, состав газа).

Согласно описанию выше, реактор ТОР может включать первую реакционную зону (I), в которой преимущественно происходит метанирование и ОКВГ, и вторую реакционную зону (II), в которой преимущественно происходит паровой риформинг и ОКВГ. Согласно описанию выше, в предпочтительном варианте осуществления большая часть или все повышение температуры вызвано адиабатическим повышением температуры вследствие реакции метанирования. В предпочтительном варианте температура газа, выходящего из первой реакционной зоны (I), составляет выше 650°C, более предпочтительно выше 700°C.

В одном из аспектов способа по изобретению третий сырьевой поток топлива предназначен для подачи в камеру сгорания и для сжигания в ней в присутствии окислителя с получением пятого сырьевого потока сгоревшего газа, при этом указанный пятый сырьевой поток топлива предназначен для подачи на сторону нагрева ТОР, отдельно или в смеси с указанным первым и/или указанным вторыми потоками продукта.

Описанный выше способ может быть нагрет первым потоком продукта или пятым сырьевым потоком (в результате сгорания третьего сырьевого потока, включающего топливо). Следовательно, в первом рабочем режиме А указанного способа ТОР нагревается главным образом указанным первым потоком продукта, а во втором рабочем режиме В указанного способа ТОР нагревается главным образом указанным пятым сырьевым потоком. Если ТОР нагревается «главным образом» данным сырьем или потоком, это означает, что, по меньшей мере, 50% переданной мощности может быть отнесено к указанному сырью или потоку.

Способ может включать этап переключения между первым рабочим режимом А и указанным вторым рабочим режимом В или наоборот, в зависимости от предпочтений пользователя или наличия различных источников тепла. Например, когда реактор ОКВГ представляет собой электрический реактор обратной конверсии водяного газа (э-ОКВГ), этап переключения с первого режима работы А на второй режим работы В может включать снижение электрической нагрузки на электрический реактор обратной конверсии водяного газа (э-ОКВГ). Это снижает степень конверсии первого сырьевого потока в реакторе э-ОКВГ, уменьшая доступность первого потока продукта для нагрева ТОР в рабочем режиме А. Однако общее производство СО для последующего применения, по меньшей мере, частично поддерживается за счет поддержания или увеличения мощности ТОР через процесс сгорания.

Кроме того, этап переключения со второго режима работы В на первый режим работы А может включать увеличение электрической нагрузки на указанный электрический реактор обратной конверсии водяного газа (э-ОКВГ). Это увеличивает степень конверсии первого сырьевого потока в реакторе э-ОКВГ, повышая доступность первого потока продукта для нагрева ТОР в режиме работы А.

Переход из режима работы А в режим В или наоборот может быть связан с наличием электроэнергии, например, возобновляемой электроэнергии. Переключение между этими двумя режимами делает возможной непрерывную работу установки, несмотря на переменное наличие электроэнергии, и даже позволяет используемым способам оказывать минимальное влияние на производство СО для последующих областей применения.

Это выгодный режим работы, который можно использовать в тех случаях, когда снижение доступности (возобновляемой) электроэнергии в противном случае привело бы к вынужденной остановке установки по изобретению. Когда работа установки поддерживается за счет применения способа по изобретению, ее также можно быстро вернуть в режим работы с полной нагрузкой, и максимальной производительности установки можно достигнута без остановки последующих процессов.

Все описанные выше признаки системы изобретения можно включить в способ по изобретению, насколько они актуальны для этого.

Изобретение также обеспечивает способ запуска описанного в настоящем документе способа в случае, когда реактор ОКВГ представляет собой электрический реактор обратной конверсии водяного газа (э-ОКВГ), при этом указанный способ включает следующие этапы:

- a) введение указанного первого сырьевого потока, содержащего  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , в указанный реактор э-ОКВГ и его преобразование в первый поток продукта, содержащий  $\text{CO}$ ; и обеспечение подачи указанной, по меньшей мере, части первого потока продукта на сторону нагрева TOP;
- b) повышение температуры указанного первого потока продукта за счет увеличения электрической мощности, подаваемой в указанный реактор э-ОКВГ;
- c) подачу указанного второго сырьевого потока, содержащего  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , на технологическую сторону TOP

В этом способе этапы b и c выполняются после этапа a. Предпочтительно этап c) может выполняться после этапа b). Однако в качестве альтернативы этап b) может выполняться после этапа c). Этап c) целесообразно выполнять в течение 5 часов, предпочтительно 1 часа и еще более предпочтительно 30 минут.

Следовательно, такое устройство позволяет создать установку, на которой в отказоустойчивом режиме можно поддерживать производство за счет получения отопительного газа из другого источника в случае, когда э-ОКВГ не может обеспечить запуск или даже увеличить время запуска. Конкретным вариантом осуществления может считаться преобразование в «топливо» установки теплообменного риформинга путем использования сожженного вне установки  $\text{H}_2$  в

качестве топлива для этой установки, причем полученный горячий пар используется в качестве источника тепла для теплообменного реактора.

Устройство реактора э-ОКВГ в сочетании с теплообменным реактором позволяет снизить затраты энергии на преобразование  $\text{CO}_2$  в  $\text{CO}$  по сравнению, например, с автономной установкой ОКВГ. Обычно можно сэкономить порядка 20 - 40% потребляемой электроэнергии, но, при необходимости, можно сэкономить 40 - 60%. Кроме того, данная совокупность позволяет обеспечить повышенную надежность такой установки за счет наличия резервной станции сжигания для подачи высокотемпературного технологического газа для нагрева процесса в случае, когда работа с электрическим нагревом невозможна, например, в случае отключение электроэнергии.

Синтетический газ, полученный с помощью описанной выше системы и способа, может использоваться, например, для производства метанола, синтетического бензина, синтетического реактивного топлива или синтетического дизельного топлива.

#### *Конкретные варианты осуществления*

На Фигуре 1 показан общий вариант осуществления системы 100 по изобретению. Первый сырьевой поток 1, содержащий  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , подают в реактор 10 обратной конверсии водяного газа (ОКВГ), где он также преобразуется в первый поток 11 продукта; т.е. в поток синтетического газа. Температура на выходе из реактора ОКВГ (т.е. первого потока 11 продукта) составляет  $>1000^\circ\text{C}$ . Второй сырьевой поток 2 подают на технологическую сторону 20А ТОР 20 и преобразуют там во второй поток 21 продукта (также поток синтетического газа). ТОР работает при температуре на выходе (т.е. второго потока 21 продукта)  $950^\circ\text{C}$ . Первый поток 11 продукта подают на сторону 20В нагрева ТОР 20 таким образом, что тепло от первого потока 11 продукта передается на технологическую сторону 20А ТОР 20. Таким образом стимулируется конверсия второго сырьевого потока 2 во второй поток 21 продукта с содержанием  $\text{CO}$  на технологической стороне 20А ТОР 20; и обеспечивается охлажденный первый поток 31 продукта. Температура охлажденного первого потока 31 продукта на выходе из ТОР составляет около  $500^\circ\text{C}$  или выше.

На Фигуре 2 показан вариант осуществления системы 100, аналогичной той, что показана на Фигуре 1, на которой используются такие же ссылочные номера, как и на Фигуре 1. Кроме того, для этой системы основной сырьевой поток 9, содержащий  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , разделяют на первый сырьевой поток 1 и второй сырьевой поток 2. Первичный сырьевой поток поступает со скоростью  $10\,000\text{ Нм}^3/\text{ч}$  и содержит около 70%  $\text{H}_2$  и 30%  $\text{CO}_2$ . В этом варианте осуществления первый и второй сырьевой потоки имеют одинаковые молярные размеры. Остальные подробности аналогичны тем, что используются на Фигуре 1.

В варианте осуществления, показанном на Фигуре 3, предусмотрена система 100, аналогичная системе, показанной на Фигуре 2, в которой используются такие же ссылочные номера, как и на Фигуре 2. Кроме того, ТОР 20 имеет первую 20В' и вторую 20В" стороны нагрева. Первый поток 11 продукта подают на первую сторону 20В' нагрева, тогда как второй поток 21 продукта подают на вторую сторону 20В" нагрева. Первый поток 31 охлажденного продукта выходит из первой стороны 20В' нагрева ТОР, тогда как второй поток 32 охлажденного продукта выходит из второй стороны 20В" нагрева.

В варианте осуществления, показанном на Фигуре 4, предусмотрена система 100, аналогичная системе, показанной на Фигуре 1, в которой используются такие же ссылочные номера, как и на Фигуре 1. Кроме того, эта система содержит камеру 30 сгорания и включает третий сырьевой поток 4 топлива. Третий сырьевой поток 4 топлива предназначен для подачи в камеру 30 сгорания и сжигания в ней в присутствии окислителя 4В (обычно потока  $\text{O}_2$ ), чтобы получить пятый сырьевой поток 5 сгоревшего газа. Пятый сырьевой поток 5 подают на сторону 20В нагрева ТОР в качестве дополнительного источника тепла.

На Фигуре 5 показана система 100, аналогичная системе на Фигуре 4, в которой первый сырьевой поток 1 и второй сырьевой поток 2 происходят из одного и того же основного сырьевого потока 9 таким же образом, как в варианте осуществления, показанном на Фигуре 2.

Вариант осуществления, показанный на Фигуре 5А, основан на варианте осуществления, показанном на Фигуре 3. В этом варианте осуществления пятый сырьевой поток 5 сгоревшего газа проходит через сторону нагрева ТОР, а охлажденный пятый сырьевой поток 25 используется по ходу процесса после ТОР

как часть указанного первого сырьевого потока 1, содержащего  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , и/или как часть указанного второго сырьевого потока (2), содержащего  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ . В проиллюстрированном варианте осуществления для удаления потока воды 41 используется испарительный сепаратор 40, а остаток пятого сырьевого потока 25 возвращается в основной сырьевой потока 9.

Вариант осуществления, показанный на Фигуре 5А, основан на варианте осуществления, показанном на Фигуре 5В. В этом варианте осуществления первый поток 11 продукта объединяется со вторым потоком 21 продукта, за счет чего формируется третий поток продукта, который подают на сторону нагрева TOP.

## ПРИМЕРЫ

### Сравнительный пример 1

В качестве первого примера проиллюстрирован сравнительный случай с использованием автономного реактора э-ОКВГ с неселективным катализатором. Работа этого процесса обобщена в Таблице 1, где общий сырьевой поток с расходом  $10\,000\text{ Нм}^3/\text{ч}$  и с содержанием 69,2%  $\text{H}_2$  и 30,8%  $\text{CO}_2$  преобразуется в синтез-газ с соотношением  $\text{H}_2/\text{CO}$  1,88 при использовании  $3,21\text{ Гкал}/\text{ч}$  в реакторе э-ОКВГ, что соответствует  $1340\text{ ккал}$  на произведенный  $\text{Нм}^3\text{ СО}$ .

Таблица 1

Поток	1	11
Т [°С]	450	1050
Р [бар и.д.]	11,5	10,0
Поток [ $\text{Нм}^3/\text{ч}$ ]	10000	9988
Композиция [мол.%]		
$\text{H}_2$	69,2	45,1
$\text{CO}_2$	30,8	6,8
$\text{N}_2$	0,0	0,0
$\text{CO}$	0,0	24,0
$\text{H}_2\text{O}$	0,0	24,1
$\text{CH}_4$	0,0	0,1

## Пример 2

В качестве первого примера изобретения в Таблице 2 проиллюстрировано сочетание э-ОКВГ и ТОР для получения синтез-газа, подходящего для синтеза Фишера-Тропша. В этом случае первичный поток с расходом 10 000 Нм<sup>3</sup>/ч и с содержанием 69,2% Н<sub>2</sub> и 30,8% СО<sub>2</sub> разделяется на первый и второй сырьевые потоки с одинаковыми молярными размерами, которые подаются соответственно в э-ОКВГ и ТОР. Поток из э-ОКВГ снова позволяет произвести синтез-газ с соотношением Н<sub>2</sub>/СО 1,88 путем нагрева и преобразования газа в соответствии с законами термодинамики до 1050°С. ТОР работает при температуре на выходе 950°С (частично определяемой имеющимися температурами отопительных газов) и получает 50% молярного потока от первичного сырьевого потока (т.е. 50% объединенного молярного потока первого и второго сырьевых потоков). Первый и второй потоки продукта смешивают и используют в качестве источника тепла для ТОР, который охлаждает газ до 646°С, т.е. оставляет 196°С движущей силы для теплообмена. В целом, комбинированный синтез-газ имеет соотношение Н<sub>2</sub>/СО, равное 1,94, что немного выше, чем в сравнительном примере. Однако это также делается с использованием всего 689 ккал на Нм<sup>3</sup> СО, что на 49% снижает мощность по сравнению со сравнительным примером. В частности, мощность, необходимая для э-ОКВГ, составляет 1,6 Гкал/ч, тогда как мощность, передаваемая на технологическую сторону ТОР, составляет 1,4 Гкал/ч, и таким образом на ТОР приходится 46% от общей мощности, передаваемой на технологическую сторону через два реактора. Это разделение мощности примерно отражает разделение объемов производства СО, где 49% производимого СО приходится на ТОР.

Активность углерода для реакции восстановления СО в объединенном (т.е. третьем) охлажденном газовом продукте составляет 6,2.

Таблица 2.

Поток	1	2	11	21	35
Т [°С]	450	450	1050	950	646
Р [бар и.д.]	11,5	11,5	10,0	10,0	9,5
Поток [Нм <sup>3</sup> /ч]	5000	5000	4994	4968	9962
Композиция [мол.%]					
Н <sub>2</sub>	69,2	69,2	45,1	45,6	45,3

CO <sub>2</sub>	30,8	30,8	6,8	7,9	7,3
N <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CO	0,0	0,0	24,0	22,8	23,4
H <sub>2</sub> O	0,0	0,0	24,1	23,4	23,8
CH <sub>4</sub>	0,0	0,0	0,1	0,3	0,2

### Пример 3

В еще одном примере сочетание э-ОКВГ и ТОР показано в Таблице 3, иллюстрирующей, как ТОР может являться основной установкой производства СО. В этом случае основной сырьевой поток с расходом 10 000 Нм<sup>3</sup>/ч, и с содержанием 69,2% Н<sub>2</sub> и 30,8% разделяется на первый и второй сырьевой потоки, на которые приходится соответственно 45% и 55% от общего молярного потока. Поток из э-ОКВГ снова позволяет произвести синтез-газ с соотношением Н<sub>2</sub>/СО 1,88 путем нагрева и преобразования газа в соответствии с законами термодинамики до 1050°С. ТОР работает при температуре на выходе 905°С (частично определяемой имеющимися температурами отопительных газов) и получает 55% молярного потока от первичного сырьевого потока (т.е. 55% объединенного молярного потока первого и второго сырьевых потоков). Первый и второй потоки продукта смешивают и используют в качестве источника тепла для ТОР, который охлаждает газ до 621°С, т.е. оставляет 171°С движущей силы для теплообмена. В целом, комбинированный синтез-газ имеет соотношение Н<sub>2</sub>/СО, равное 1,98, что немного выше, чем в сравнительном примере. Однако это также делается с использованием всего 637 ккал на Нм<sup>3</sup> СО, что на 52% снижает мощность по сравнению со сравнительным примером. В частности, мощность, необходимая для э-ОКВГ, составляет 1,4 Гкал/ч, тогда как мощность, передаваемая на технологическую сторону ТОР, составляет 1,3 Гкал/ч, и таким образом на ТОР приходится 48% от общей мощности, передаваемой на технологическую сторону через два реактора. Это разделение мощности примерно отражает разделение объемов производства СО, где 52% производимого СО приходится на ТОР.

Активность углерода для реакции восстановления СО в объединенном (т.е. третьем) охлажденном газовом продукте составляет 73.

Таблица 3.

Поток	1	2	11	21	35
T [°C]	450	450	1050	905	621
P [бар и.д.]	11,5	11,5	10,0	10,0	9,5
Поток [Нм <sup>3</sup> /ч]	4500	5500	4495	5420	9915
Композиция [мол.%]					
H <sub>2</sub>	69,2	69,2	45,1	45,4	45,2
CO <sub>2</sub>	30,8	30,8	6,8	8,6	7,8
N <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CO	0,0	0,0	24,0	21,9	22,8
H <sub>2</sub> O	0,0	0,0	24,1	23,4	23,7
CH <sub>4</sub>	0,0	0,0	0,1	0,7	0,4

## Пример 4

В еще одном примере сочетание э-ОКВГ и ТОР показано в Таблице 4, иллюстрирующей, как можно организовать работу ТОР с очень низкой движущей силой для металлического запыливания. В этом случае основной сырьевой поток с расходом 10 000 Нм<sup>3</sup>/ч, и с содержанием 69,2% H<sub>2</sub> и 30,8% разделяется на первый и второй сырьевой потоки, на которые приходится соответственно 60% и 40% от общего молярного потока. Поток из э-ОКВГ снова позволяет произвести синтез-газ с соотношением H<sub>2</sub>/CO 1,88 путем нагрева и преобразования газа в соответствии с законами термодинамики до 1050°C. ТОР работает при температуре на выходе 915°C (частично определяемой имеющимися температурами отопительных газов) и получает 40% молярного потока от первичного сырьевого потока (т.е. 40% объединенного молярного потока первого и второго сырьевых потоков). Первый и второй потоки продукта смешивают и используют в качестве источника тепла для ТОР, который охлаждает газ до 737°C. В целом, комбинированный синтез-газ имеет соотношение H<sub>2</sub>/CO, равное 1,95, что немного выше, чем в сравнительном примере. Однако это также делается с использованием всего 832 ккал на Нм<sup>3</sup> CO, что на 38% снижает мощность по сравнению со сравнительным примером. В частности, мощность, необходимая для э-ОКВГ, составляет 1,9 Гкал/ч, тогда как мощность, передаваемая на технологическую сторону ТОР, составляет 1,0 Гкал/ч,

и таким образом на ТОР приходится 34% от общей мощности, передаваемой на технологическую сторону через два реактора. Это разделение мощности примерно отражает разделение объемов производства СО, где 38% производимого СО приходится на ТОР.

При существующем устройстве ТОР используется то обстоятельство, что первая реакционная зона (I) ТОР является экзотермической, что приводит к значительному повышению температуры на технологической стороне и, следовательно, также к более низкой температуре для охлаждения отопительного газа. Такой контроль означает, что активность углерода не может больше увеличиваться. Эти данные наглядно иллюстрируются температурой и фактическим профилем активности газообразного углерода на стороне нагрева ТОР, показанного на Фигуре 8. Здесь видно, что активность углерода для реакции восстановления СО не превышает 1,6.

Таблица 4.

Поток	1	2	11	21	35
Т [°С]	450	450	1050	915	738
Р [бар и.д.]	11,5	11,5	10,0	10,0	9,5
Поток [Нм <sup>3</sup> /ч]	6000	4000	5993	3952	9945
Композиция [мол.%]					
Н <sub>2</sub>	69,2	69,2	45,1	45,5	45,2
СО <sub>2</sub>	30,8	30,8	6,8	8,4	7,4
Н <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
СО	0,0	0,0	24,0	22,1	23,2
Н <sub>2</sub> О	0,0	0,0	24,1	23,4	23,8
СН <sub>4</sub>	0,0	0,0	0,1	0,6	0,3

#### Пример 5

В еще одном примере сочетание э-ОКВГ и ТОР показано в Таблице 5, иллюстрирующей, как эту конфигурацию можно использовать для производства синтез-газа, подходящего для производства метанола с высоким содержанием СО. В этом случае основной сырьевой поток с расходом 10 000 Нм<sup>3</sup>/ч и с содержанием Н<sub>2</sub> 75% и СО<sub>2</sub> 25% разделяется на первый и второй сырьевой поток, на которые

приходится соответственно 60% и 40% общего молярного потока. Поток из э-ОКВГ позволяет произвести синтез-газ с соотношением  $H_2/CO$  2,6 путем нагрева и преобразования газа в соответствии с законами термодинамики до  $1050^\circ C$ . ТОР работает при температуре на выходе  $930^\circ C$  (частично определяемой имеющимися температурами отопительных газов) и получает 40% молярного потока от первичного сырьевого потока (т.е. 40% объединенного молярного потока первого и второго сырьевых потоков). Первый и второй потоки продукта смешивают и используют в качестве источника тепла для ТОР, который охлаждает газ до  $750^\circ C$ . В целом, комбинированный синтез-газ имеет соотношение  $H_2/CO$ , равное 2,68 и модуль 2,0, подходящий для производства метанола. Это также делается с использованием 899 ккал на  $Hm^3 CO$ . В частности, мощность, необходимая для э-ОКВГ, составляет 1,8 Гкал/ч, тогда как мощность, передаваемая на технологическую сторону ТОР, составляет 0,9 Гкал/ч, и таким образом на ТОР приходится 34% от общей мощности, передаваемой на технологическую сторону через два реактора. Это разделение мощности примерно отражает разделение объемов производства  $CO$ , где 38% производимого  $CO$  приходится на ТОР.

При существующем устройстве ТОР используется то обстоятельство, что первая реакционная зона (I) ТОР является экзотермической, что приводит к значительному повышению температуры на технологической стороне и, следовательно, также к более низкой температуре для охлаждения отопительного газа. Такой контроль означает, что активность углерода не может больше увеличиваться. Эти данные наглядно иллюстрируются температурой и фактической активностью газообразного углерода на стороне нагрева ТОР в данном примере, что показано на Фигуре 9. Здесь видно, что активность углерода для реакции восстановления  $CO$  не превышает 1,5.

Таблица 5.

Поток	1	2	11	21	35
T [ $^\circ C$ ]	450	450	1050	930	750
P [бар и.д.]	11,5	11,5	10,0	10,0	9,5
Поток [ $Hm^3/ч$ ]	6000	4000	5988	3941	9929
Композиция [мол.%]					
$H_2$	75,0	75,0	54,0	53,8	53,9

CO <sub>2</sub>	25,0	25,0	4,2	5,3	4,7
N <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CO	0,0	0,0	20,7	19,3	20,2
H <sub>2</sub> O	0,0	0,0	20,9	20,8	20,9
CH <sub>4</sub>	0,0	0,0	0,1	0,7	0,4

### Пример 6

В еще одном примере сочетание э-ОКВГ и ТОР показано в Таблице 6, иллюстрирующей, как эту конфигурацию можно использовать для переработки первичного сырья с содержанием метана. В этом случае основной сырьевой поток с расходом 10 000 Нм<sup>3</sup>/ч, и с содержанием 56,8% H<sub>2</sub>, 22,7% CO<sub>2</sub>, 11,4% CH<sub>4</sub> и 9,1% H<sub>2</sub>O разделяется на первый и второй сырьевые потоки, на которые приходится соответственно 70% и 30% от общего молярного потока. Поток из э-ОКВГ позволяет произвести синтез-газ с соотношением H<sub>2</sub>/CO 2,37 путем нагрева и преобразования газа в соответствии с законами термодинамики до 1050°C. ТОР работает при температуре на выходе 912°C (частично определяемой имеющимися температурами отопительных газов) и получает 30% молярного потока от первичного сырьевого потока (т.е. 30% объединенного молярного потока первого и второго сырьевых потоков). Первый и второй потоки продукта смешивают и используют в качестве источника тепла для ТОР, который охлаждает газ до 682°C. В целом, комбинированный синтез-газ имеет соотношение H<sub>2</sub>/CO, равное 2,41. Это делается с использованием 1456 ккал на Нм<sup>3</sup> CO, и часть этой мощности идет на более эндотермическую реакцию риформинга. В частности, мощность, необходимая для э-ОКВГ, составляет 4,2 Гкал/ч, тогда как мощность, передаваемая на технологическую сторону ТОР, составляет 1,4 Гкал/ч, и таким образом на ТОР приходится 26% от общей мощности, передаваемой на технологическую сторону через два реактора. Это разделение мощности примерно отражает разделение объемов производства CO, где 27% производимого CO приходится на ТОР.

При существующем устройстве ТОР используется то обстоятельство, что первая реакционная зона (I) ТОР является экзотермической, что приводит к значительному повышению температуры на технологической стороне и, следовательно, также к более низкой температуре для охлаждения отопительного

газа. Такой контроль означает, что активность углерода не может больше увеличиваться. Эти данные наглядно иллюстрируются температурой и фактическим профилем активности газообразного углерода на стороне нагрева ТОР в данном примере, что показано на Фигуре 10. Здесь можно видеть, что активность углерода для реакции восстановления СО не превышает 0,3.

Таблица 6.

Поток	1	2	11	21	35
T [°C]	450	450	1050	912	682,53428
P [бар и.д.]	11,5	11,5	10,0	10,0	9,5
Поток [Нм³/ч]	7000	3000	8553	3542	12095
Композиция [мол.%]					
Водород	56,8	56,8	58,2	56,2	57,6
Диоксид углерода	22,7	22,7	3,1	4,4	3,5
Азот	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Метан	11,4	11,4	0,2	2,0	0,7
Вода	9,1	9,1	13,9	14,9	14,2
Монооксид углерода	0,0	0,0	24,6	22,5	24,0

Настоящее изобретение описано со ссылкой на несколько аспектов и вариантов осуществления изобретения. Эти аспекты и варианты осуществления могут комбинироваться по желанию специалиста в данной области, оставаясь при этом в пределах объема патентной формулы изобретения.

## Формула изобретения

1. Система (100) для конверсии  $\text{CO}_2$ , при этом указанная система (100) содержит:

- первый сырьевой поток (1), содержащий  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ ,
- второй сырьевой поток (2), содержащий  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ ,
- реактор (10) обратной конверсии водяного газа (ОКВГ), и
- теплообменный реактор, ТОР (20), имеющий, по меньшей мере, технологическую сторону (20А) и, по меньшей мере, сторону (20В) нагрева,

причем первый сырьевой поток (1) предназначен для подачи в реактор (10) ОКВГ и преобразования в первый поток (11) продукта, содержащий  $\text{CO}$ ;

причем второй сырьевой поток (2) предназначен для подачи на технологическую сторону (20А) ТОР (20);

причем, по меньшей мере, часть первого потока (11) продукта предназначена для подачи на сторону (20В) нагрева ТОР (20) таким образом, что тепло от первого потока (11) продукта передается на технологическую сторону (20А) ТОР (20), за счет чего обеспечивается преобразование второго сырьевого потока (2) во второй поток (21) продукта, содержащего  $\text{CO}$ , на технологической стороне (20А) ТОР (20); и предоставление охлажденного первого потока (31) продукта.

2. Система по п. 1, **отличающаяся тем**, что реактор (10) ОКВГ выбран из электрического реактора (10А) ОКВГ (э-ОКВГ), огневого реактора (10В) ОКВГ или автотермического реактора (10С) ОКВГ, предпочтительно электрического реактора (10А) ОКВГ (э-ОКВГ).

3. Система по любому из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем**, что первый и/или второй сырьевой поток содержит метан, причем первый и/или второй сырьевой поток содержит до 3 мол.%, или до 8 мол.%, или до 12 мол.% метана.

4. Система по любому из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем**, что содержание метана в первом сырьевом потоке выше, чем содержание метана во втором сырьевом потоке, предпочтительно причем молярное содержание метана во втором потоке относительно молярного содержания метана в первом сырьевом потоке составляет 0 или менее 0,1, или менее 0,5.

5. Система по любому из предшествующих пунктов, дополнительно содержащая основной сырьевой поток (9), содержащий  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , причем указанный основной сырьевой поток (9) предназначен для разделения, по меньшей мере, на указанный первый сырьевой поток (1), содержащий  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , и указанный второй сырьевой поток (2), содержащий  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ .

6. Система по любому из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем**, что ТОР представляет собой ТОР байонетного типа, и причем, по меньшей мере, часть второго потока (21) продукта предназначена для подачи на сторону нагрева ТОР (20) для обеспечения второго охлажденного потока (32) продукта.

7. Система по любому из пп. 1 - 5, **отличающаяся тем**, что, по меньшей мере, часть второго потока (21) продукта предназначена для подачи на сторону нагрева ТОР (20) в смеси с частью или всем первым потоком (11) продукта, и причем указанный ТОР (20) выполнен с возможностью вывода третьего потока продукта (3) с его стороны нагрева.

8. Система по любому из предшествующих пунктов, дополнительно содержащая камеру (30) сгорания и третий сырьевой поток (4) топлива, причем указанный третий сырьевой поток (4) топлива предназначена для подачи в камеру (30) сгорания и сжигания в ней в присутствии окислителя (4В) для обеспечения пятого сырьевого потока (5) сгоревшего газа, причем указанный пятый сырьевой поток (5) предназначен для подачи на сторону нагрева ТОР (20) отдельно или в смеси с указанным первым и/или указанным вторым потоками продукта.

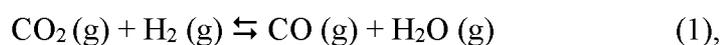
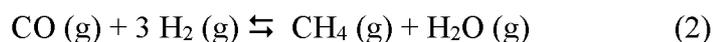
9. Система по п. 8, **отличающаяся тем**, что окислителем в указанной камере (30) сгорания является по существу чистый кислород.

10. Система по любому из пп. 8 - 9, **отличающаяся тем**, что третий сырьевой поток (4) топлива представляет собой поток, содержащий водород, а пятый сырьевой поток (5) представляет собой поток, содержащий пар.

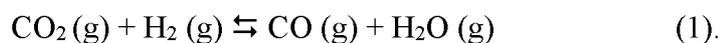
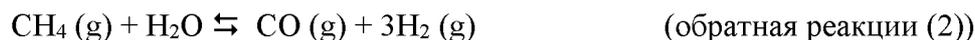
11. Система по любому из пп. 8 - 9, **отличающаяся тем**, что третий сырьевой поток (4) топлива содержит метан, а пятый сырьевой поток (5) содержит диоксид углерода и пар.

12. Система по п. 11, **отличающаяся тем**, что охлажденный пятый сырьевой поток (25) используется по ходу процесса после ТОР как часть указанного первого сырьевого потока (1), содержащего  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  и/или как часть указанного второго сырьевого потока (2), содержащего  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ .

13. Система по любому из предшествующих пунктов, **отличающееся тем**, что технологическая сторона (20А) ТОР (20) содержит входное отверстие (28) технологической стороны и выпускное отверстие (29) технологической стороны, причем первая реакционная зона (I) расположена ближе всего к входному отверстию технологической стороны, а вторая реакционная зона (II) расположена ближе всего к выпускному отверстию технологической стороны, причем первая реакционная зона (I) предназначена для проведения общей экзотермической реакции указанного второго сырьевого потока (2), причем общая экзотермическая реакция включает, по меньшей мере, следующие реакции, которые протекают слева направо:



причем вторая реакционная зона (II) предназначена для проведения общей эндотермической реакции, причем общая эндотермическая реакция включает, по меньшей мере, следующие реакции, которые протекают слева направо:



14. Система по п. 13, **отличающаяся тем**, что технологическая сторона (20А) ТОР (20) имеет общую протяженность от входного отверстия (28) технологической стороны до выпускного отверстия (29) технологической стороны,

и причем первая реакционная зона (I) имеет протяженность менее 50%, например, менее 30%, предпочтительно менее 20%, более предпочтительно менее 10% от общей длины технологической стороны (20А) ТОР (20).

15. Система по любому из пп. 13 - 14, **отличающаяся тем**, что первый катализатор расположен, по меньшей мере, в первой реакционной зоне (I).

16. Система по любому из пп. 13 - 15, **отличающаяся тем**, что, по меньшей мере, конец первой реакционной зоны (I), который расположен ближе всего к входному отверстию ТОР (20), не находится в непосредственном контакте со стороной (20В) нагрева ТОР, в результате чего этот конец первой реакционной зоны (I) главным образом нагревается за счет повышения адиабатической температуры, вызванного указанной экзотермической реакцией.

17. Система по любому из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем**, что реактор (10) ОКВГ представляет собой электрический реактор (10А) с обратной конверсией водяного газа (э-ОКВГ) или огневой реактор (10В) ОКВГ, и причем ТОР выполнен с возможностью производства более 20%, более 30% или более 40%, или более 50%, или более 60% от общего количества СО, производимого реактором (10) ОКВГ и ТОР (20).

18. Система по любому из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем**, что реактор (10) ОКВГ представляет собой электрический реактор (10А) обратной конверсии водяного газа (э-ОКВГ) или огневой реактор (10В) ОКВГ, и причем система выполнена таким образом, что молярный поток, состоящий из второго сырьевого потока (2), составляет более 20%, более 30% или более 40%, или более 50%, или более 60% от общего объединенного молярного потока первого и второго сырьевых потоков.

19. Система по любому из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем**, что реактор (10) ОКВГ представляет собой электрический реактор (10А) обратной конверсии водяного газа (э-ОКВГ) или огневой реактор (10В) ОКВГ, и причем система выполнена таким образом, что молярный поток углерода, состоящий из второго сырьевого потока (2), составляет более 20%, более 30% или более 40%, или более 50%, или более 60% от общего объединенного молярного потока углерода первого и второго сырьевых потоков.

20. Способ конверсии  $\text{CO}_2$  в системе (100) по любому из предыдущих пунктов, при этом указанный способ включает следующие этапы:

- подачу первого сырьевого потока (1), содержащего  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , в реактор (10) ОКВГ и его конверсию в первый поток (11) продукта, содержащий  $\text{CO}$ ;
- подачу второго сырьевого потока (2), содержащего  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , на технологическую сторону ТОР (20);
- обеспечение возможностью подачи, по меньшей мере, части первого потока (11) продукта на сторону нагрева ТОР (20) таким образом, что тепло от первого потока (11) продукта передается на технологическую сторону ТОР (20), за счет чего обеспечивается преобразование второго сырьевого потока (2) во второй поток (21) продукта, содержащий  $\text{CO}$ , на технологической стороне ТОР (20); и предоставление таким образом охлажденного первого потока (31) продукта.

21. Способ по п. 20, **отличающийся тем**, что реактор (10) ОКВГ выбирают из электрического реактора (10А) обратной конверсии водяного газа (э-ОКВГ), огневого реактора (10В) ОКВГ или автотермического реактора (10С) ОКВГ.

22. Способ по любому из пп. 20 - 21, **отличающийся тем**, что реактор (10) ОКВГ представляет собой электрический реактор (10А) с обратной конверсией водяного газа (э-ОКВГ) или огневой реактор (10В) ОКВГ, и причем более 20%, более 30% или более 40%, или более 50%, или более 60% от общей мощности реактора (10) ОКВГ и ТОР (20) можно разместить в ТОР (20).

23. Способ по любому из пп. 20 - 22, **отличающийся тем**, что реактор (10) ОКВГ представляет собой электрический реактор (10А) с обратной конверсией водяного газа (э-ОКВГ) или огневой реактор (10В) ОКВГ, и причем ТОР производит более 20%, более 30% или более 40%, или более 50%, или более 60% от общего количества  $\text{CO}$ , производимого реактором (10) ОКВГ и ТОР (20).

24. Способ по любому из пп. 20 - 23, **отличающийся тем**, что реактор (10) ОКВГ представляет собой электрический реактор (10А) обратной конверсии водяного газа (э-ОКВГ) или огневой реактор (10В) ОКВГ, и причем молярный

поток, состоящий из второго сырьевого потока (2), составляет более 20%, более 30% или более 40%, или более 50%, или более 60% от общего объединенного молярного потока первого и второго сырьевых потоков.

25. Способ по любому из пп. 20 - 24, **отличающийся тем**, что реактор (10) ОКВГ представляет собой электрический реактор (10А) обратной конверсии водяного газа (э-ОКВГ) или огневой реактор (10В) ОКВГ, и причем молярный поток углерода, состоящий из второго сырьевого потока (2), составляет более 20%, более 30% или более 40%, или более 50%, или более 60% от общего объединенного молярного потока углерода первого и второго сырьевых потоков.

26. Способ по любому из пп. 20 - 25, **отличающийся тем**, что условия способа регулируют таким образом, чтобы обеспечить температуру охлажденного первого потока (31) продукта и/или охлажденного второго потока продукта и/или охлажденного третьего потока продукта на выходе из ТОР (20) выше критического предела металлического запыливания.

27. Способ по любому из пп. 20 - 26, **отличающийся тем**, что температура на выходе охлажденного первого потока продукта и/или охлажденного второго потока продукта, и/или охлажденного третьего потока продукта составляет 500°C или выше, 600°C или выше, 700°C или выше, или 800°C или выше.

28. Способ по любому из пп. 20 - 27, **отличающийся тем**, что охлажденный первый поток продукта и/или охлажденный второй поток продукта и/или охлажденный третий поток продукта при температуре в указанном охлажденном состоянии на выходе имеет фактическую активность углерода в газе в реакции восстановления СО ниже 100 или ниже 50, или ниже 10, или ниже 5, или ниже 1.

29. Способ по любому из пп. 20 - 28, **отличающийся тем**, что соотношение  $H_2/CO$  в первом газовом продукте, втором газовом продукте и/или третьем охлажденном потоке продукта находится в диапазоне от 0,5 до 3,0, например, в диапазоне 1,9-2,1, или в диапазоне 2-3.

30. Способ по любому из пп. 20 - 29, **отличающийся тем**, что соотношение  $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$  в первом газовом продукте, втором газовом

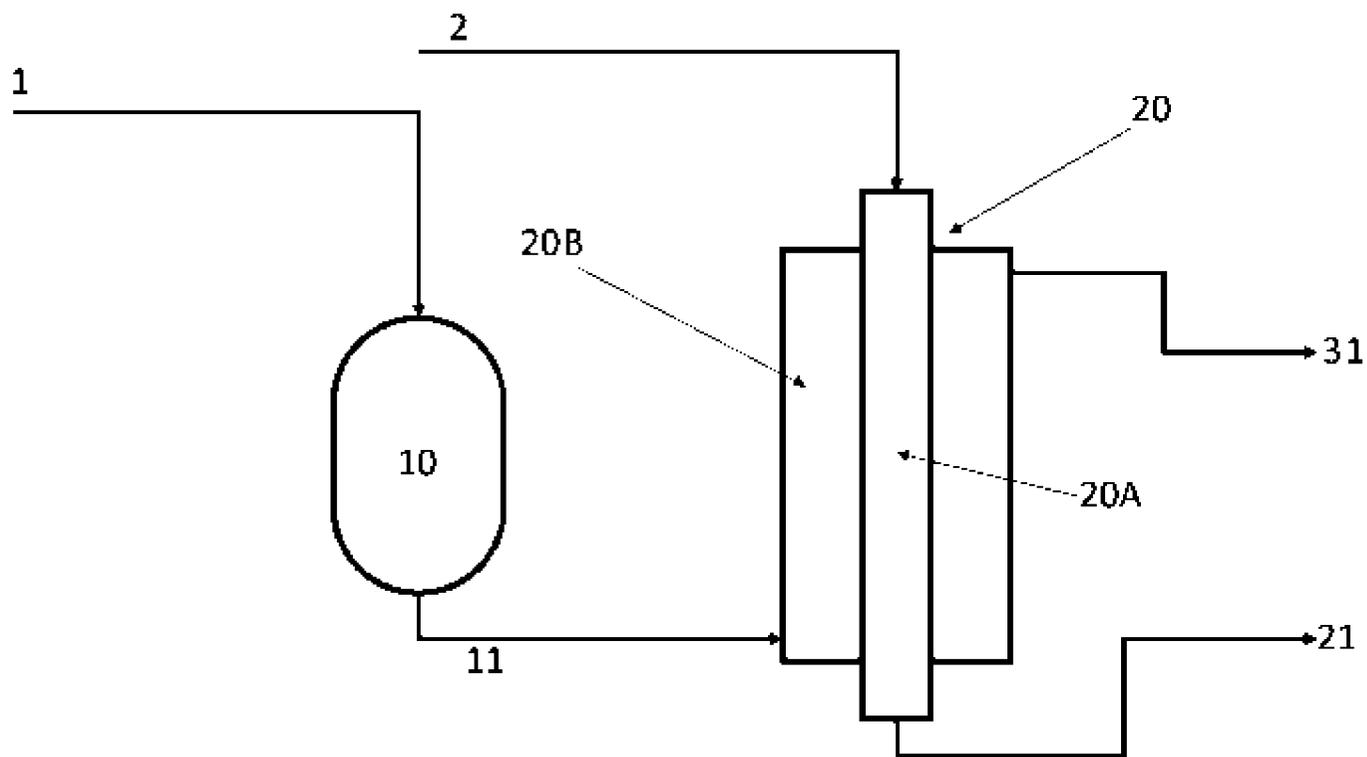
продукте и/или третьем охлажденном потоке продукта находится в диапазоне от 1,5 до 2,5, например, в диапазоне 1,9-2,1, или в диапазоне 2-2,05.

31. Способ запуска способа по любому из пп. 20 - 30, **отличающийся тем**, что реактор (10) ОКВГ представляет собой электрический реактор (10А) обратной конверсии водяного газа (э-ОКВГ), при этом указанный способ включает следующие этапы:

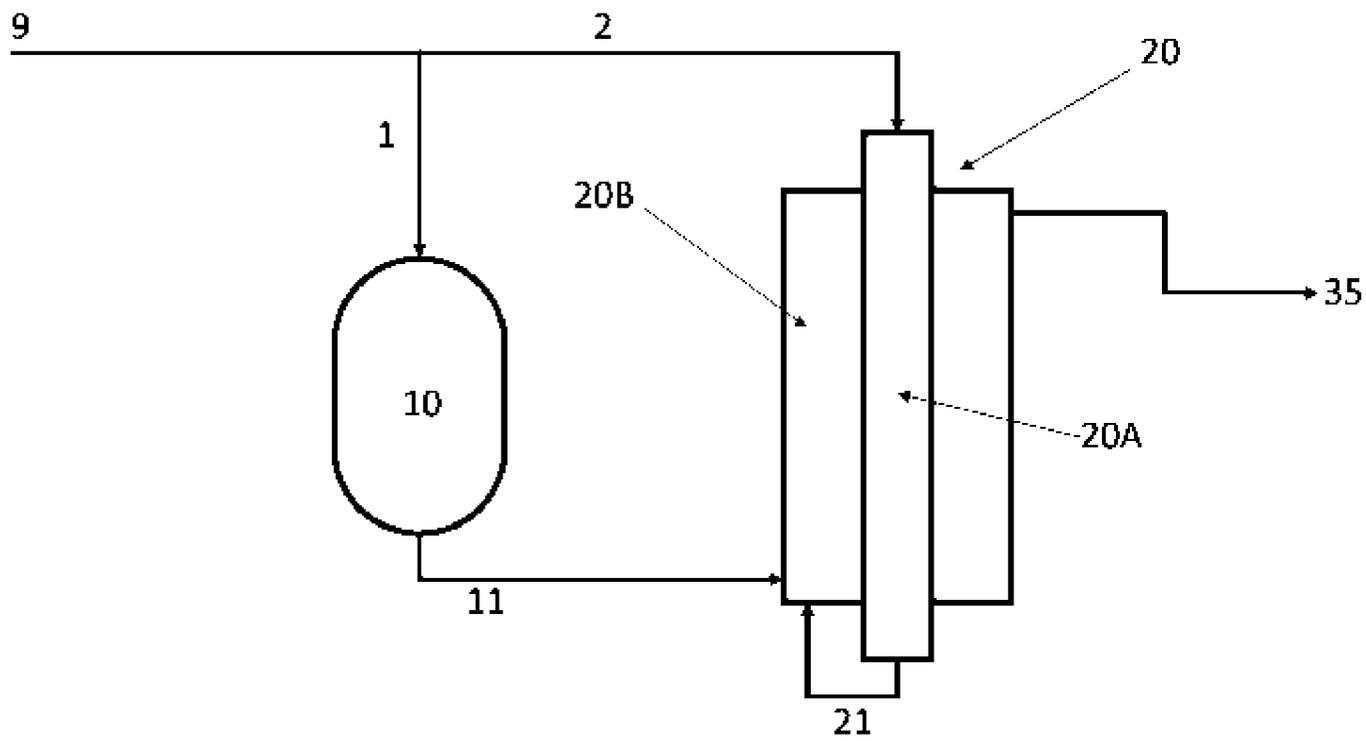
- а) введение указанного первого сырьевого потока, содержащего  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , в указанный реактор (10) ОКВГ и его преобразование в первый поток (11) продукта, содержащий  $\text{CO}$ ; и обеспечение подачи указанной, по меньшей мере, части первого потока (11) продукта на сторону нагрева ТОР (20);
- б) повышение температуры указанного первого потока (11) продукта за счет увеличения электрической мощности, подаваемой в указанный реактор (10) э-ОКВГ;
- с) подачу указанного второго сырьевого потока, содержащего  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , на технологическую сторону ТОР (20),  
причем этапы б и с выполняют после этапа а.

32. Способ по п. 31, **отличающийся тем**, что этап б) выполняют после этапа с), или этап с) выполняют после этапа б).

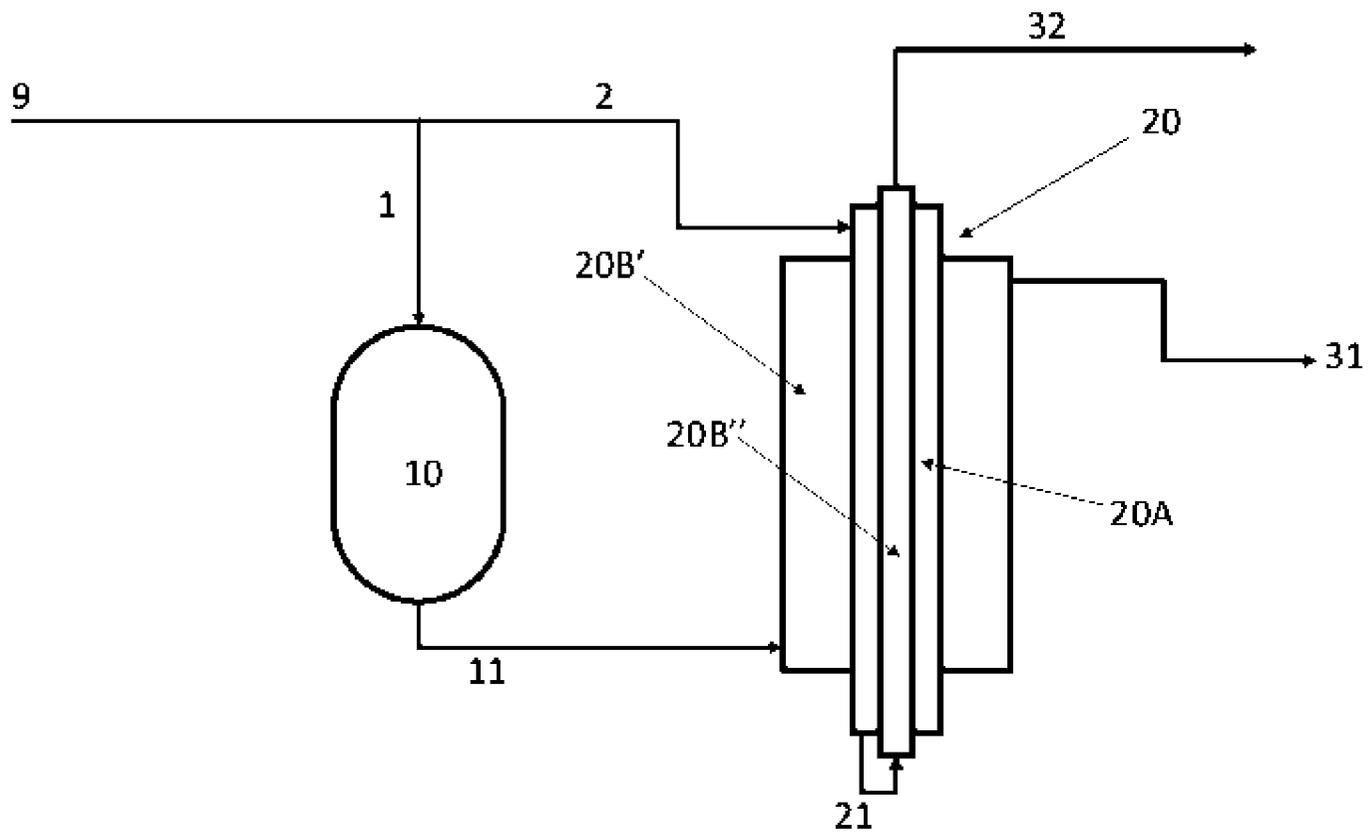
33. Способ по любому из пп. 31 - 32, **отличающийся тем**, что этап с) выполняют в течение 5 часов, предпочтительно 1 часа и еще более предпочтительно 30 минут.



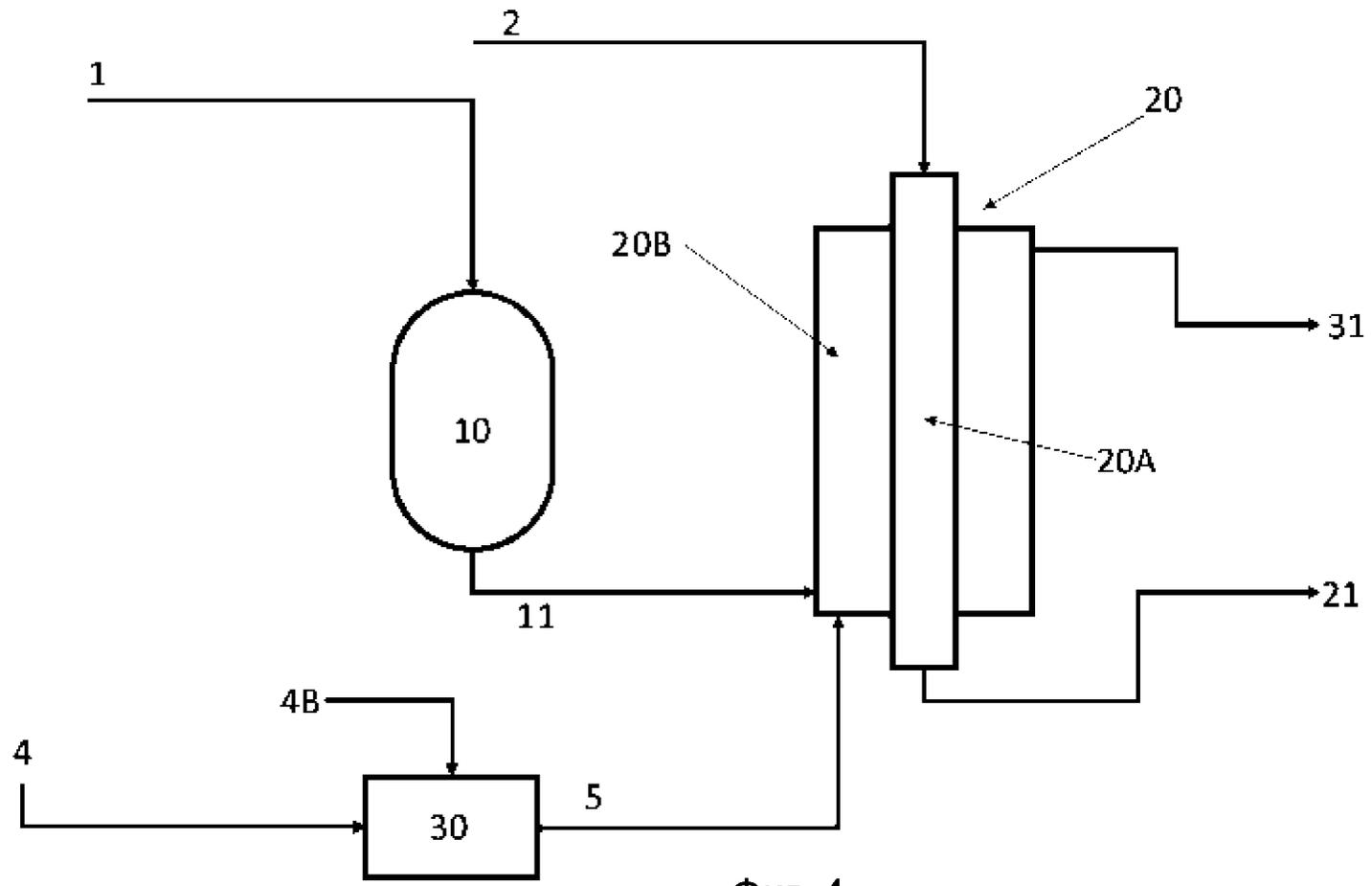
Фиг. 1



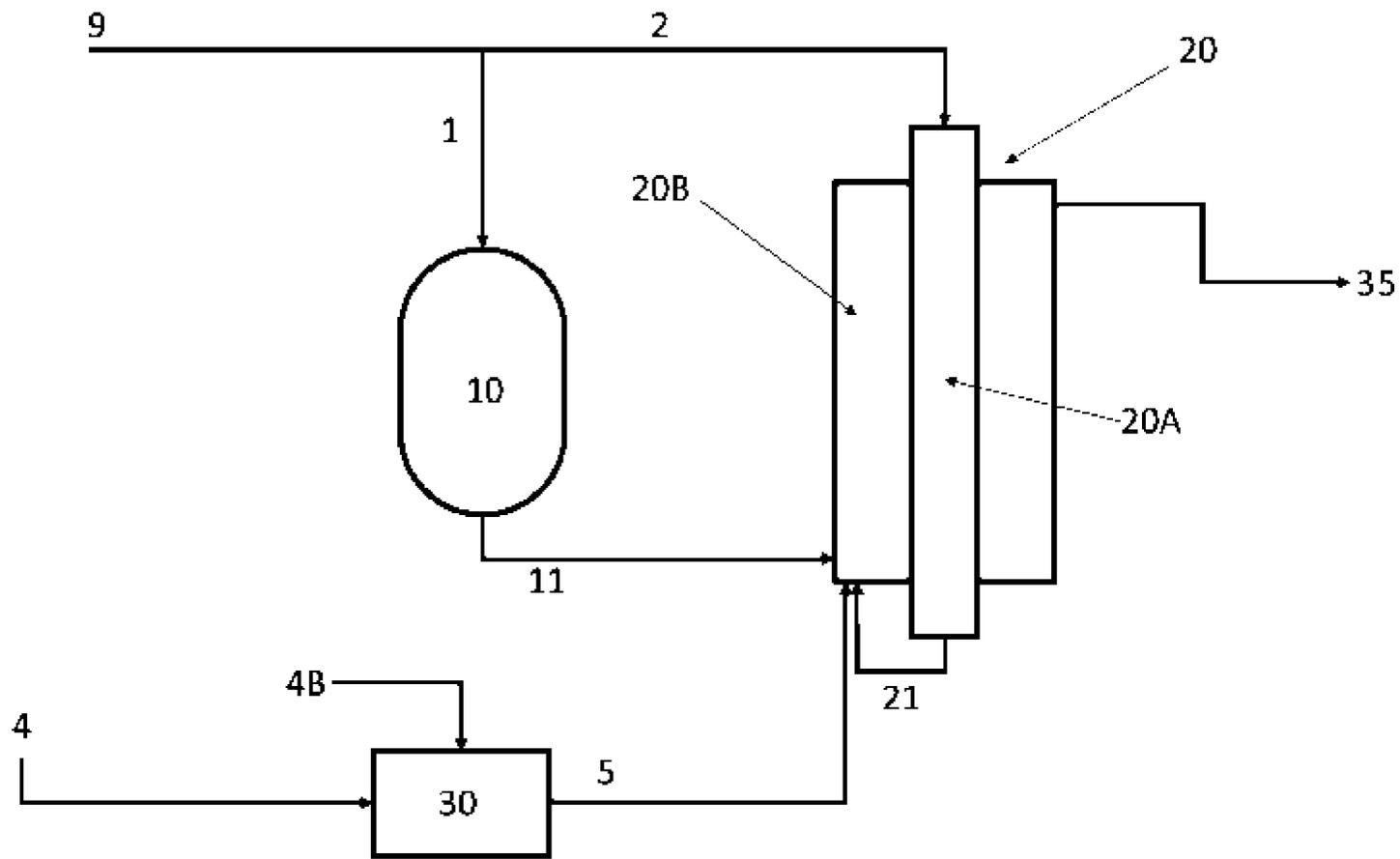
Фиг. 2



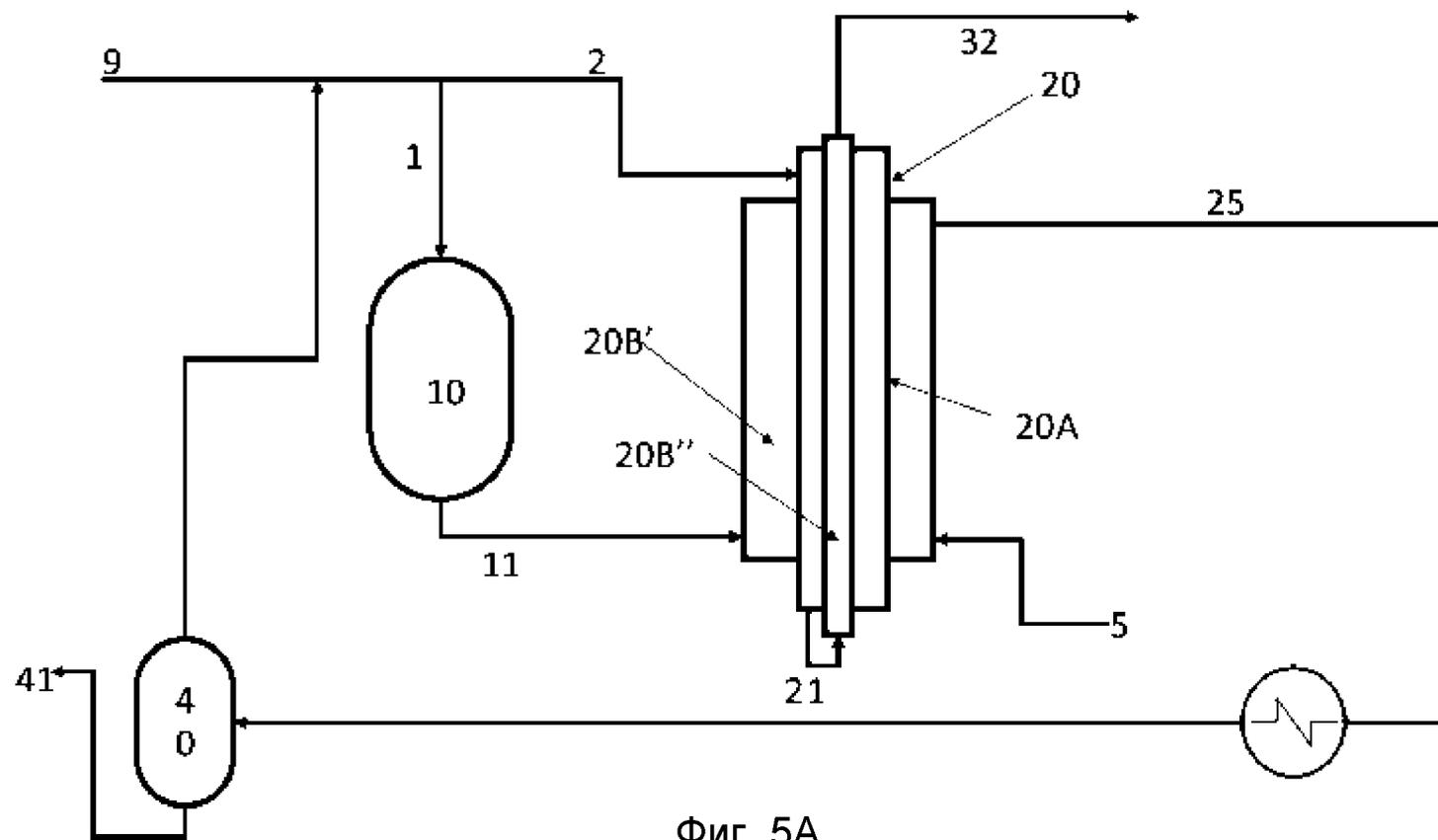
Фиг. 3



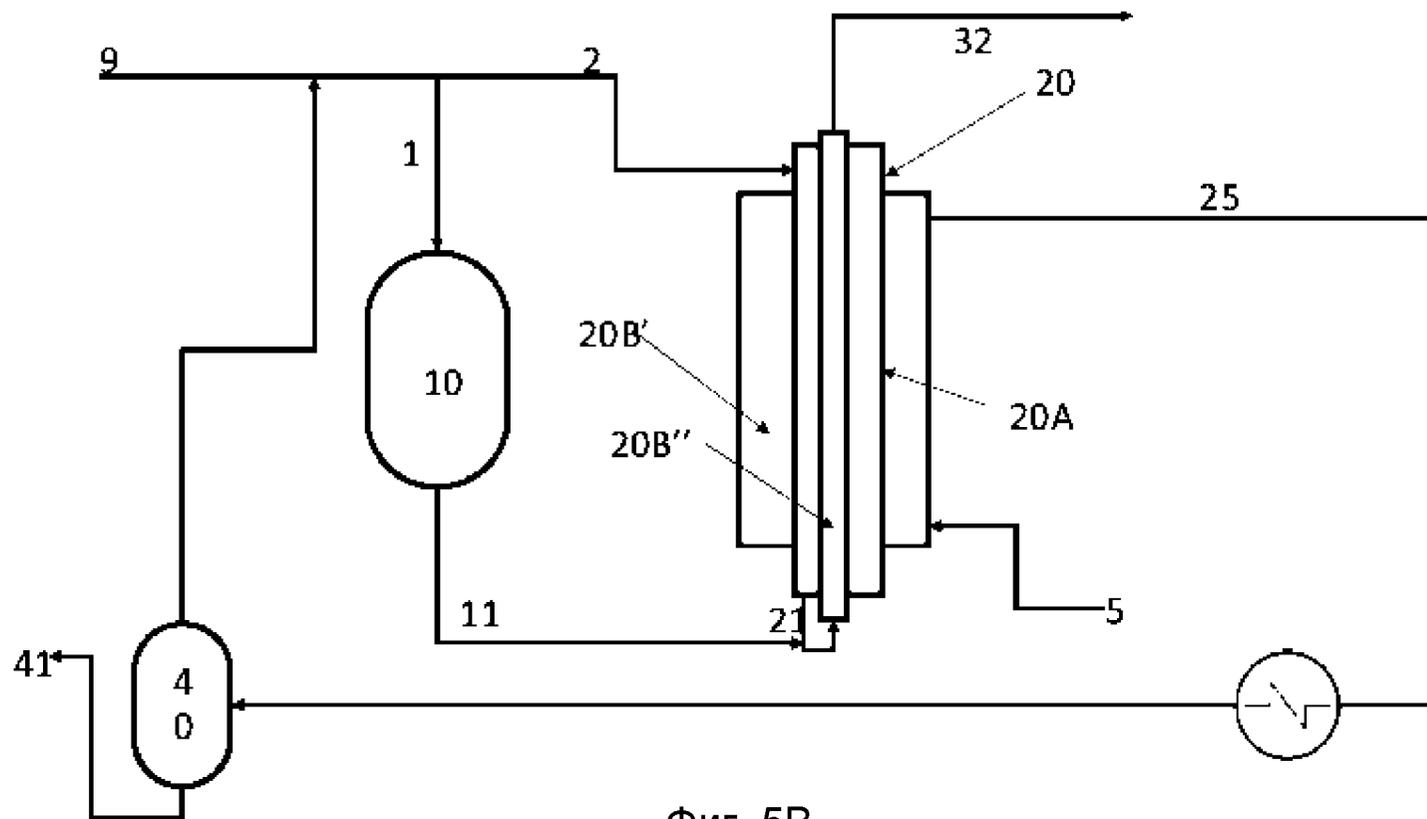
Фиг. 4

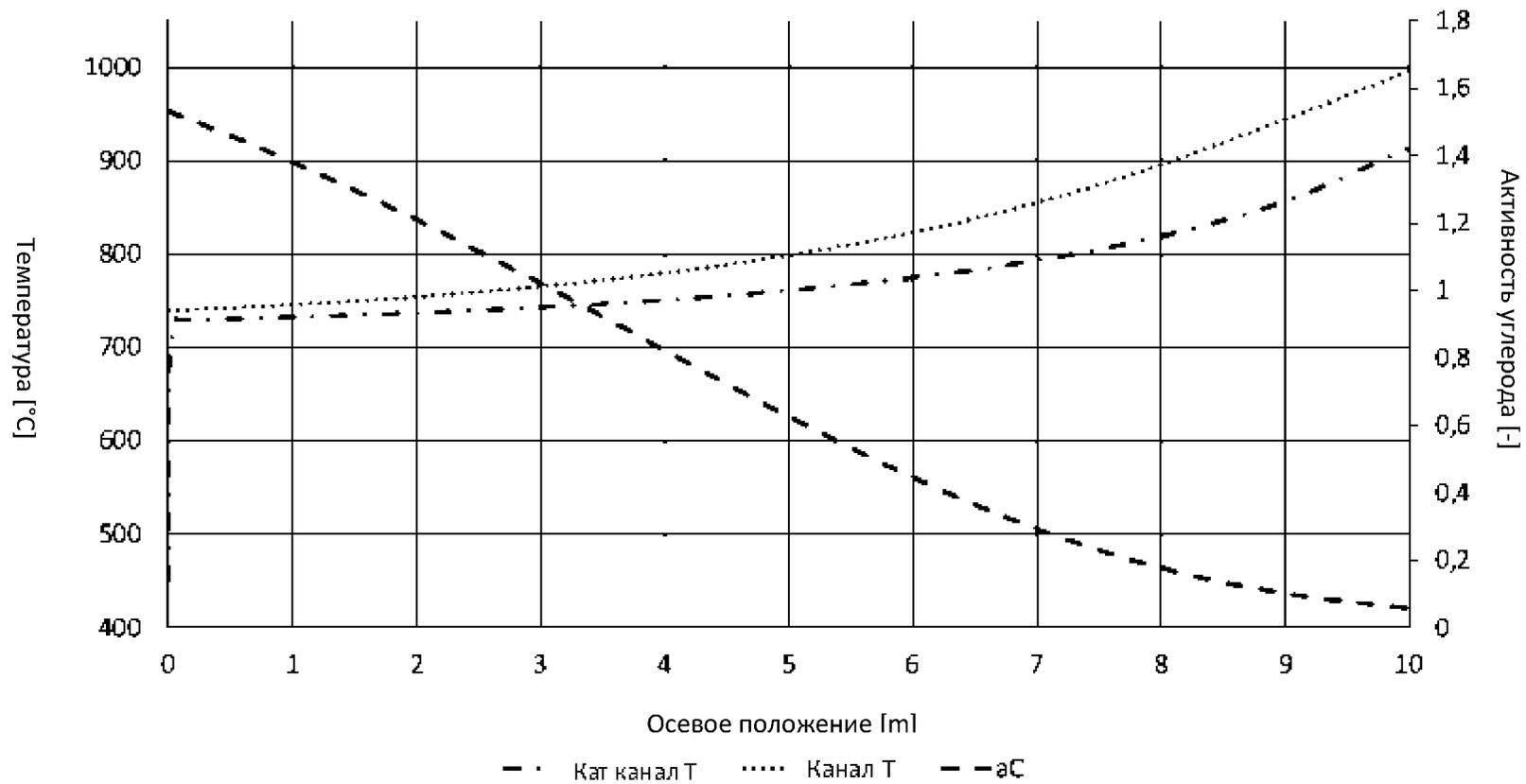


Фиг. 5

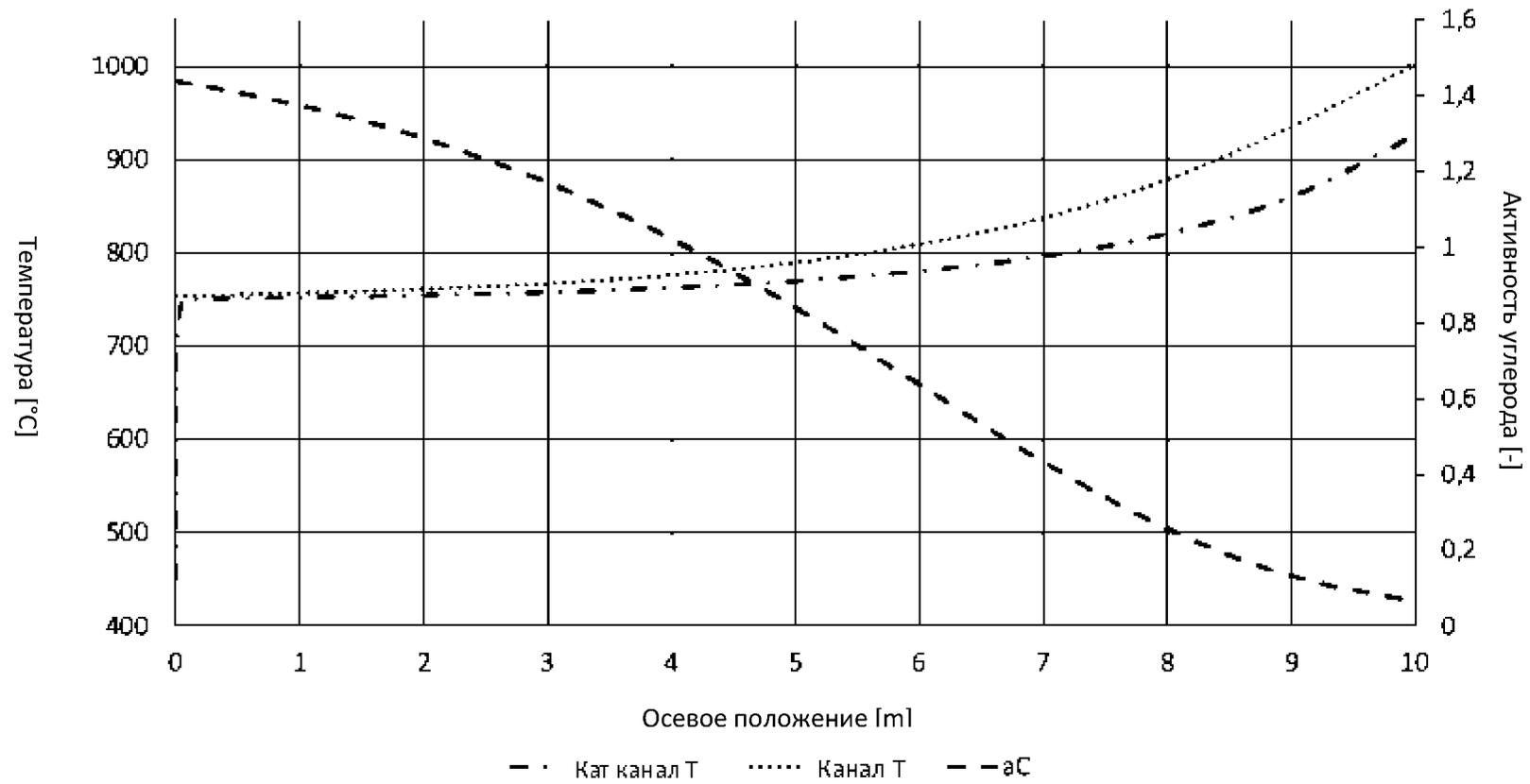


Фиг. 5А

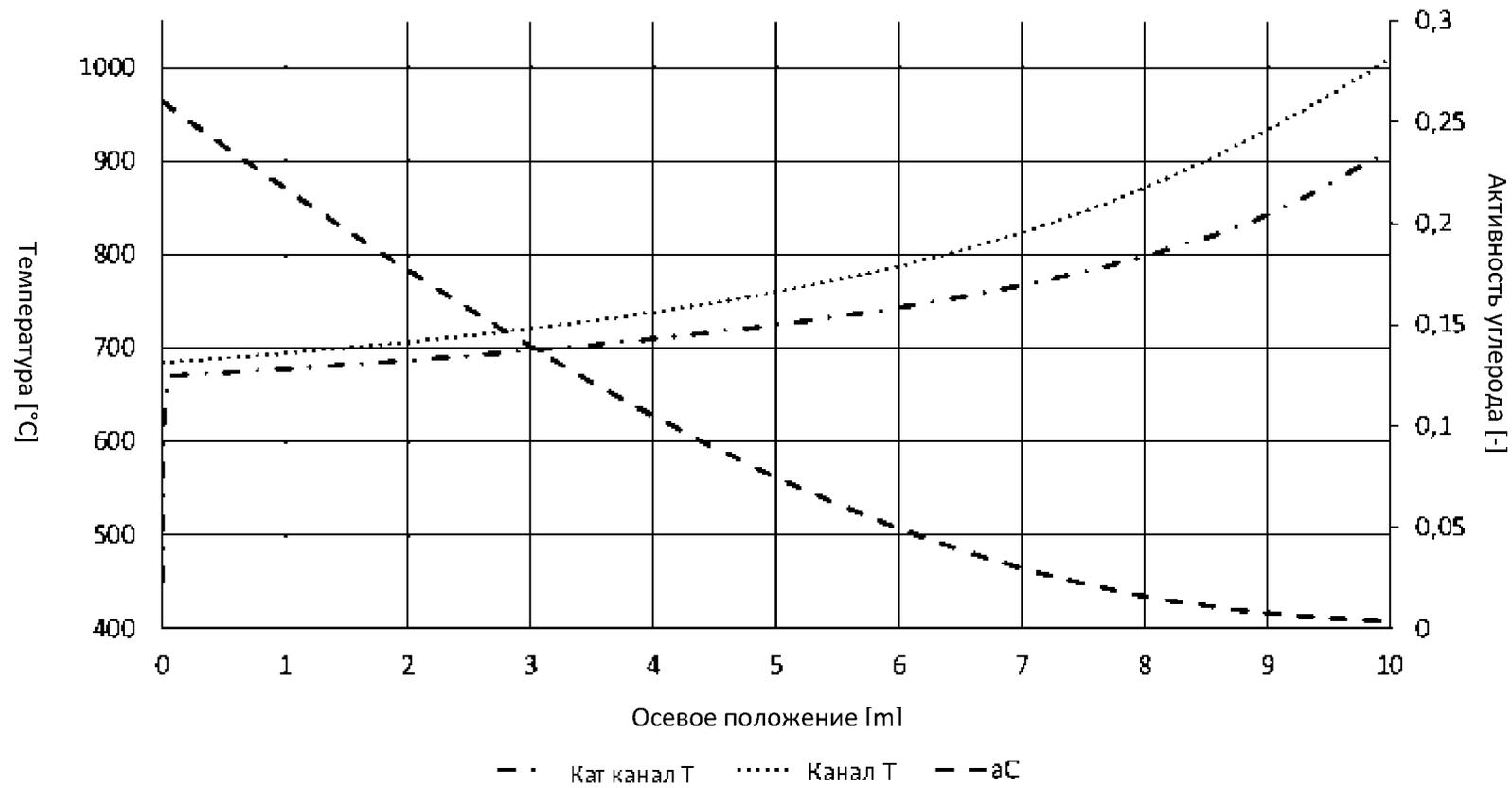




Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8