

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201792303 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2018.02.28

(51) Int. Cl. C01B 23/00 (2006.01)
F25J 3/02 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2015.10.01

(54) ПОЛУЧЕНИЕ ГЕЛИЯ ИЗ ПОТОКА ГАЗА, СОДЕРЖАЩЕГО ВОДОРОД

(31) 1553906

(32) 2015.04.30

(33) FR

(86) PCT/FR2015/052633

(87) WO 2016/174317 2016.11.03

(71) Заявитель:

ЛЬЕР ЛИКИД, СОСЬЕТЕ
АНОНИМ ПУР ЛЬЕТЮД Э
ЛЬЕКСПЛОАТАСЁН ДЭ ПРОСЕДЕ
ЖОРЖ КЛОД (FR)

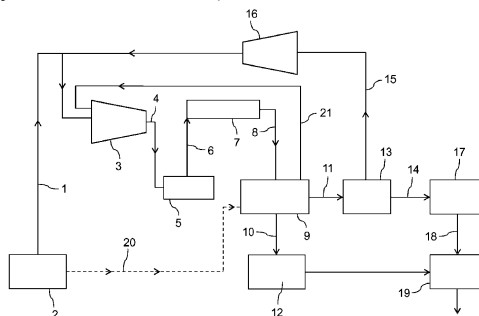
(72) Изобретатель:

Демольен Берtrand, Тсевери Жан-
Марк (FR)

(74) Представитель:

Харин А.В., Котов И.О., Буре Н.Н.,
Стойко Г.В. (RU)

(57) Способ получения гелия из исходного потока (1) газа, содержащего, по меньшей мере, гелий, метан, азот и водород, включающий, по меньшей мере, следующие последовательные этапы: а) введение указанного исходного потока (1) газа по меньшей мере в один компрессор (3); б) удаление водорода и метана посредством реакции потока (4), полученного на этапе а), с кислородом; в) удаление, по меньшей мере, примесей, полученных на этапе б), посредством адсорбции при переменной температуре (TSA); г) частичное конденсирование потока (8), полученного на этапе в), для получения потока (10) жидкого азота и потока (11) газа, преимущественно содержащего гелий; д) очистка потока (11) газа, полученного на этапе г), для повышения содержания гелия с помощью адсорбции при переменном давлении (PSA) посредством удаления азота и примесей, содержащихся в потоке (11) газа, полученном на этапе г).



A1

201792303

201792303

A1

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕЛИЯ ИЗ ПОТОКА ГАЗА, СОДЕРЖАЩЕГО ВОДОРОД

Настоящее изобретение относится к способу получения гелия из исходного потока газа, содержащего по меньшей мере гелий, метан, азот и водород.

В коммерческих масштабах гелий получают практически исключительно из смеси летучих компонентов природного газа, эта смесь, как правило, содержит, помимо гелия, метан и азот и следы водорода, аргона и других благородных газов. В ходе получения минерального масла гелий предоставлен в качестве компонента газа, который сопровождает минеральное масло, или в процессе получения природного газа. Теоретически возможно получение гелия из атмосферы, но это экономически невыгодно в связи с низкими концентрациями (типичная концентрация гелия в воздухе составляет приблизительно 5,2 ppmv).

Чтобы избежать нежелательного замерзания во время процесса сжижения гелия, концентрация примесей в потоке гелия, подлежащем сжижению, не должна превышать значение, составляющее 1000 ppm по объему, предпочтительно 10 ppmv.

С этой целью процесс сжижения гелия включен ниже по потоку относительно процесса очистки гелия. Это в основном состоит из комбинации криогенных процессов, основанных, в целом, на частичном конденсировании, и процессов адсорбции, причем регенерация в последнем случае является возможной посредством изменения температуры и/или давления.

Во многих случаях предпочтительным является осуществление очистки гелия таким образом, что, в дополнение к очищенному гелию, может быть получен азот требуемой чистоты, суммарное количество примесей в

котором составляет менее 1% по объему. В целом, только часть, как правило, от 5% до 70%, предпочтительно от 10% до 50%, азота, присутствующего в смеси, подлежащей очистке, доводится до требуемой чистоты.

Оставшийся азот высвобождают в атмосферу одновременно с метаном в форме газа под низким давлением, либо непосредственно, либо после этапа окисления, предпочтительно осуществляемого в горелке или инсинераторе.

Известный из уровня техники пример способа получения фракции чистого гелия из начальной фракции, содержащей по меньшей мере гелий, метан и азот, описан в патентной заявке AU 2013/200075.

Этот способ получения фракции чистого гелия из начальной фракции, содержащей по меньшей мере гелий, метан и азот, включает следующие последовательные этапы:

- a) начальную фракцию подвергают удалению метана и азота,
- b) фракцию, полученную на этапе a), которая состоит по существу из гелия и азота, сжимают,
- c) сжатую фракцию подвергают удалению азота, и
- d) богатую гелием фракцию, полученную на этапе c), подвергают очистке посредством адсорбции с получением фракции.

Раннее удаление фракции метана, содержащейся в первоначальном потоке газа, подлежащем обработке, включает применение двух обязательных независимых криогенных этапов, и капиталовложения и эксплуатационные издержки, таким образом, являются существенными.

Более того, часть азота, содержащегося в первоначальном потоке газа, подлежащем обработке, теряется вместе с метаном, удаленным на первом

этапе. Таким образом, рециркуляция азота для других применений является ключевым элементом в промышленном масштабе, поскольку азот, в частности жидкий азот, является очень пригодным для переработки.

В дополнение, этот способ не обеспечивает возможности обработки потоков газа, имеющих высокое содержание азота, как правило, более 6% по объему водорода.

Другой тип способа очистки гелия, известный из уровня техники, изображен на фиг. 1.

Поток 1' газа, содержащий азот, метан, гелий и водород, например, исходящий из выхода блока 15' удаления азота (NRU), проходящий обработку потока природного газа для удаления азота из данного природного газа, вводят в компрессор 2'. После сжатия данного газа, его вводят в устройство 3' концентрирования гелия.

На входе данного устройства 3' водород, содержащийся в потоке газа, удаляют посредством системы 4', в которой реагируют водород и кислород.

В завершении этого этапа поток газа затем очищают посредством 5' процесса адсорбции при переменном давлении (PSA). Поток 6' газа, исходящий из системы 6' PSA, преимущественно содержащий гелий, затем сжижают в устройстве 7' сжижения гелия. Сжиженный гелий отправляют в систему 8' хранения гелия. Указанную систему 8' хранения охлаждают жидким азотом 9', полученным из устройства 10' хранения жидкого азота, подаваемым блоком 11' разделения воздуха.

Более того, жидкий азот, хранящийся в устройстве 10', служит для питания устройства 3' концентрирования гелия.

Поток 12' газа, содержащий большую часть азота и малое количество

гелия, очищают с помощью средства 13' очистки, которое удаляет примеси, содержащиеся в потоке 12' газа, с получением рециркулирующего потока 14' газа, отправленного в компрессор 2' после смешивания с первоначальным потоком 1' газа, подлежащим обработке.

Когда содержание водорода является высоким, как правило, более 4% по объему или даже 6%, важным является введение воздуха в систему 4' удаления водорода, в которой реагируют водород и кислород. Большое количество азота и аргона затем вводят в нее, что определяет размеры системы 5' PSA.

Очистительное вещество, используемое в концентраторе 3' гелия, содержит метан. Таким образом, оно должно быть обработано посредством устройства окисления метана для соответствия требованиям по охране окружающей среды.

Необходимо иметь блок 11' разделения воздуха (ASU), который образует жидкий азот с характеристиками, совместимыми с хранилищами 8' гелия (порядка единицы ppm метана).

Авторы настоящего изобретения, таким образом, разработали решение проблем, поднятых выше.

Одной целью настоящего изобретения является способ получения гелия из исходного потока газа, содержащего по меньшей мере гелий, метан, азот и водород, включающий по меньшей мере следующие последовательные этапы:

этап а): введение указанного исходного потока газа в по меньшей мере один компрессор;

этап b): удаление водорода и метана посредством реакции потока, полученного на этапе а), с кислородом;

этап с): удаление по меньшей мере примесей, полученных на этапе b),

посредством адсорбции при переменной температуре (TSA);

этап d): частичное конденсирование потока, полученного на этапе c), с получением потока жидкого азота и потока газа, преимущественно содержащего гелий;

этап e): очистка потока газа, полученного на этапе d), с повышением содержания гелия с помощью адсорбции при переменном давлении (PSA) посредством удаления азота и примесей, содержащихся в потоке газа, полученном на этапе d).

Согласно другим вариантам осуществления целью настоящего изобретения является:

Способ, определенный выше, отличающийся тем, что исходный поток газа содержит от 40% до 95% по объему азота, от 0,05% до 40% по объему гелия, от 50 ppmv до 5% по объему метана и от 1% до 10% по объему водорода, предпочтительно от 5% по объему до 10% по объему водорода.

Способ, определенный выше, отличающийся тем, что исходный поток газа содержит от 40% до 60% по объему азота, от 30% до 50% по объему гелия, от 50 ppmv до 5% по объему метана и от 1% до 10% по объему водорода, предпочтительно от 5% по объему до 10% по объему водорода.

Способ, определенный выше, включающий перед этапом a) этап получения исходного потока газа, подлежащего обработке посредством блока удаления азота или блока сжижения природного газа, причем указанный блок, образующий поток жидкого азота, используемый на этапе d), обеспечивает частичное конденсирование потока, полученного на этапе c), с получением потока жидкого азота и потока газа, преимущественно содержащего гелий.

Способ, определенный выше, отличающийся тем, что давление в

завершении этапа а) составляет от 15 бар абс. до 35 бар абс., предпочтительно от 20 бар абс. до 25 бар абс.

Способ, определенный выше, отличающийся тем, что поток газа, полученный на этапе b), содержит менее 1 ppm по объему водорода и менее 1 ppm по объему метана.

Способ, определенный выше, отличающийся тем, что указанные примеси, содержащиеся в потоке газа, полученном на этапе b), преимущественно содержат диоксид углерода и воду.

Способ, определенный выше, отличающийся тем, что поток жидкого азота, полученный на этапе d), содержит более 98,5% по объему азота.

Способ, определенный выше, отличающийся тем, что указанный поток газа, полученный на этапе d), содержит от 80% по объему до 95% по объему гелия.

Способ, определенный выше, отличающийся тем, что указанный поток газа, полученный на этапе e), содержит по меньшей мере 99,9% по объему гелия.

Способ, определенный выше, отличающийся тем, что этап b) состоит в приведении потока газа, полученного на этапе a), в контакт с кислородом и каталитическим слоем, содержащим частицы по меньшей мере одного металла, выбранного из меди, платины, палладия, осмия, иридия, рутения и родия, поддерживаемым подложкой, которая является химически инертной в отношении диоксида углерода и воды, с реакцией метана и водорода с кислородом.

Способ, определенный выше, отличающийся тем, что он включает дополнительный этап f) сжижения гелия, полученного на этапе e).

Способ, определенный выше, отличающийся тем, что жидкий азот, полученный на этапе d), охлаждает гелий, сжиженный на этапе f).

Установка для получения гелия из смеси исходного газа, содержащего метан, гелий, водород и азот, содержащая по меньшей мере один компрессор, непосредственно принимающий смесь исходного газа, по меньшей мере одно средство удаления водорода и метана, по меньшей мере одно устройство удаления азота и концентрирования гелия и по меньшей мере одно средство очистки гелия, расположенное ниже по потоку относительно устройства удаления азота и концентрирования гелия, отличающаяся тем, что средство удаления водорода и метана расположено ниже по потоку относительно указанного по меньшей мере одного компрессора и выше по потоку относительно устройства удаления азота и концентрирования гелия.

Установка, определенная выше, отличающаяся тем, что она также содержит устройство сжижения гелия, расположенное ниже по потоку относительно средства очистки гелия.

Настоящее изобретение будет описано более подробно со ссылкой на фиг. 2, на которой изображен один вариант осуществления способа согласно настоящему изобретению.

Исходный поток 1 газа, содержащий по меньшей мере гелий, азот, водород и метан, обрабатывают с помощью способа, являющегося целью настоящего изобретения, с получением потока чистого гелия, как правило, содержащего более 99,999% по объему гелия. Исходный поток 1 исходит, например, из блока 2 удаления азота (NRU), расположенного ниже по потоку относительно криогенного блока для обработки природного газа.

Исходный поток 1 вводят в компрессор 3, обеспечивающий сжатие потока 4 газа до давления от 15 бар абс. (бар абсолютного давления) до 35 бар абс., предпочтительно от 20 бар абс. до 25 бар абс. Температура является окружающей температурой в месте установки.

Поток 4 газа вводят в блок 5 для удаления водорода и метана. Этот блок 5 состоит, например, из одного или нескольких последовательных реакторов, содержащих катализатор между решетками.

Этот катализатор, как правило, представляет собой $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Происходит каталитическое окисление между кислородом и топливом (водород/метан).

Водород реагирует с кислородом с образованием воды. Так как эта реакция является экзотермической, температура растет.

Для окисления также и метана, необходима более высокая температура. Высокое содержание водорода на входе обеспечивает возможность работы при высокой температуре и соокисления метана (например, с 2% водорода, температура возрастает до приблизительно 200°C , чего недостаточно для окисления метана).

Таким образом, водород и метан, содержащиеся в первоначальном исходном потоке 1, подлежащем обработке, окисляют с кислородом из блока 5.

Примеси, такие как вода и диоксид углерода, таким образом, образуются в потоке 6 газа, выходящем из блока 5. Этот поток 6 газа преимущественно содержит азот и гелий.

Выходящий газ охлаждают (с помощью окружающего воздуха или охлаждающей воды) перед отправкой в блок 7 адсорбции. Некоторая часть воды затем конденсируется непосредственно на конденсационный рекуператор. Некоторая часть сгенерированного тепла может быть восстановлена для использования в других процессах.

Поток 6 газа затем обрабатывают в блоке 7 адсорбции, таком как блок адсорбции при переменной температуре (TSA), для удаления воды и диоксида углерода из потока 6 газа. В результате этого получают поток 8

газа, по существу содержащий азот и гелий (то есть, содержащий менее 5 ppm по объему метана, менее 1 ppm по объему водорода, менее 0,1 ppm по объему диоксида углерода и менее 0,1 ppm по объему воды). Поток 8 газа обрабатывают в блоке 9 очистки азота и концентрирования гелия.

Этот блок 9 содержит по меньшей мере один теплообменник, в котором поток газа охлаждают с окружающей температуры (от 0°C до 40°C, например) до температуры от -180°C до -195°C. После выхода из этого теплообменника, поток газа вводят, например, в емкость разделения фаз, образующую поток 10 жидкости и поток 11 газа.

Поток 10 жидкости содержит 98,8% по объему азота. Этот поток 10 жидкости отправляют в устройство 12 хранения жидкого азота. Он не содержит метана.

Поток 11 газа содержит от 80% по объему до 95% по объему гелия и от 5% по объему до 20% по объему азота. Поток 11 отправляют в блок 13 очистки гелия.

Этот блок 13 очистки представляет собой, например, блок адсорбции при переменном давлении (PSA) и образует два потока. Один поток, 14, содержит 99,9% по объему гелия, а другой поток, 15, содержит остальные элементы (по существу азот). Поток 15 газа вводят в компрессор 16 и затем смешивают с исходным потоком 1 газа, подлежащим обработке; это представляет собой регенеративный цикл блока 13.

Богатый гелием поток 14 может быть отправлен в блок 17 сжижения гелия, образующий поток 18 жидкого гелия, доставляемый в устройство 19 хранения. Чистый жидкий азот 10, хранящийся в устройстве 12 хранения азота, может быть использован для поддержания температуры устройства 19 хранения гелия.

Согласно предпочтительному варианту осуществления поток 20 жидкого азота, образованный блоком 2 удаления азота, вводят в блок 9 очистки

азота и концентрирования гелия. Это обеспечивает возможность получения требуемой охлаждающей способности и, таким образом, избежания капиталовложений в специальный блок разделения воздуха, в отличие от способа, изображенного на фиг. 1.

Также возможно использовать другую генерирующую холод текучую среду, присутствующую на месте, (например LNG) или текучую среду под высоким давлением, которую расширяют (с помощью расширения по циклу Джоуля-Томпсона или турбин) с созданием требуемого охлаждения.

Преимущества способа, изображенного на фиг. 2, который является целью настоящего изобретения относительно способа, изображенного на фиг. 1, описаны ниже.

Одновременное окисление водорода и метана происходит перед концентрированием гелия. Блок 7 TSA затем работает под давлением, которое обеспечивает лучшую эффективность (снижение требуемого объема адсорбентов, а также снижение поглощения тепла в регенеративном подогревателе).

Очистительное вещество, исходящее из криогенного блока 9 концентрирования гелия, более не содержит метана (который был окислен до этого).

Не содержащий метана жидкий азот 10 может, таким образом, быть получен из блока 9. Для получения требуемой охлаждающей способности достаточно объединить этот блок 9 с блоком 2 концентрирования гелия (NRU или блоком сжижения природного газа). Это обеспечивает возможность избежания капиталовложений в специальный блок разделения воздуха (ASU).

Согласно конкретному принципу настоящего изобретения поток 21, предварительно расширенный в блоке 9, содержащий азот и гелий,

извлекают из указанного блока 9 и затем отправляют в компрессор 3 и/или 16. Таким образом, гелий, полученный в результате расширения жидкого азота из блока 9, используют повторно с повышением процентной доли получаемого гелия.

Например, поток 21 содержит от 40% до 50% по объему гелия и от 50% до 60% по объему азота.

Выпуск блока 13 PSA и его размер также значительно улучшены. Гелий 11 предварительно концентрирован до приблизительно 90% в блоке 13 PSA (в сравнении с 70% в способе по фиг. 1) и с высоким содержанием водорода. Примеси аргона и кислорода также присутствуют в значительно меньшем количестве (поскольку аргон и кислород конденсируются одновременно с азотом).

Также, во входящем газе не присутствуют диоксид углерода или вода, подлежащие обработке. Давление остаточного газа (отходящего газа) блока 13 PSA также может быть снижено относительно такового в способе, изображенном на фиг. 1, поскольку они могут возвращаться непосредственно в компрессор 16 без прохождения предварительно через блок сушки.

Все эти преимущества обеспечивают возможность улучшения выпуска блока 13 PSA, который определяет размеры линии возврата и компрессора 3 потока 1, подлежащего обработке (поглощение энергии компрессора снижено).

В таблица ниже изложены составы потоков газа, входящих в блок очистки гелия (элемент под номером 13 на фиг. 2 и 5' на фиг. 1).

Поток газа		Фиг. 1	Фиг. 2
Состав			
He	мол. %	69,48%	89,9697%
N ₂	мол. %	29,94%	9,9979%
CH ₄	ppmv	1	1
Ar	ppmv	2658	181
H ₂	ppmv	< 0,5	< 0,5
Ne	ppmv	300	300
CO	ppmv	0	0
O ₂	ppmv	2703	143
H ₂ O		насыщенный	0
CO ₂	ppmv	355	< 0,1
Всего	мол. %	100%	100%
Расход (с)	нм ³ /ч	4806	3713
Давление	бар абс.	23,55	23,45
Температура	°C	47	47

Таблица: Состав газов, входящих в блок PSA

Формула изобретения

1. Способ получения гелия из исходного потока (1) газа, содержащего по меньшей мере гелий, метан, азот и водород, включающий по меньшей мере следующие последовательные этапы:

этап а): введение указанного исходного потока (1) газа в по меньшей мере один компрессор (3);

этап b): удаление водорода и метана посредством реакции потока (4), полученного на этапе а), с кислородом;

этап с): удаление по меньшей мере примесей, полученных на этапе b), посредством адсорбции при переменной температуре (TSA);

этап d): частичное конденсирование потока (8), полученного на этапе с), с получением потока (10) жидкого азота и потока (11) газа, преимущественно содержащего гелий;

этап е): очистка потока (11) газа, полученного на этапе d), с повышением содержания гелия с помощью адсорбции при переменном давлении (PSA) посредством удаления азота и примесей, содержащихся в потоке (11) газа, полученном на этапе d).

2. Способ по предыдущему пункту, отличающийся тем, что исходный поток (1) газа содержит от 40% до 95% по объему азота, от 0,05% до 40% по объему гелия, от 50 ppmv до 5% по объему метана и от 1% до 10% по объему водорода, предпочтительно от 5% по объему до 10% по объему водорода.

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что исходный поток (1) газа содержит от 40% до 60% по объему азота, от 30% до 50% по объему гелия, от 50 ppmv до 5% по объему метана и от 1% до 10% по объему водорода, предпочтительно от 5% по объему до 10% по объему водорода.

4. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что перед этапом а) включает этап получения исходного потока (1) газа, подлежащего обработке посредством блока (2) удаления азота или блока сжижения природного газа, причем указанный блок (2), образующий поток (20) жидкого азота, используемый на этапе d), обеспечивает частичное конденсирование потока (8), полученного на этапе с), с получением потока (10) жидкого азота и потока (11) газа, преимущественно содержащего гелий.

5. Способ по предыдущему пункту, отличающийся тем, что давление в завершении этапа а) составляет от 15 бар абс. до 35 бар абс., предпочтительно от 20 бар абс. до 25 бар абс.

6. Способ по предыдущему пункту, отличающийся тем, что поток (6) газа, полученный на этапе b), содержит менее 1 ppm по объему водорода и менее 1 ppm по объему метана.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что указанные примеси, содержащиеся в потоке (6) газа, полученном на этапе b), преимущественно содержат диоксид углерода и воду.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что поток жидкого азота, полученный на этапе d), содержит более 98,5% по объему азота.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что указанный поток газа, полученный на этапе d), содержит от 80% по объему до 95% по объему гелия.

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что указанный поток газа, полученный на этапе e), содержит по меньшей мере 99,9% по объему гелия.

11. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что

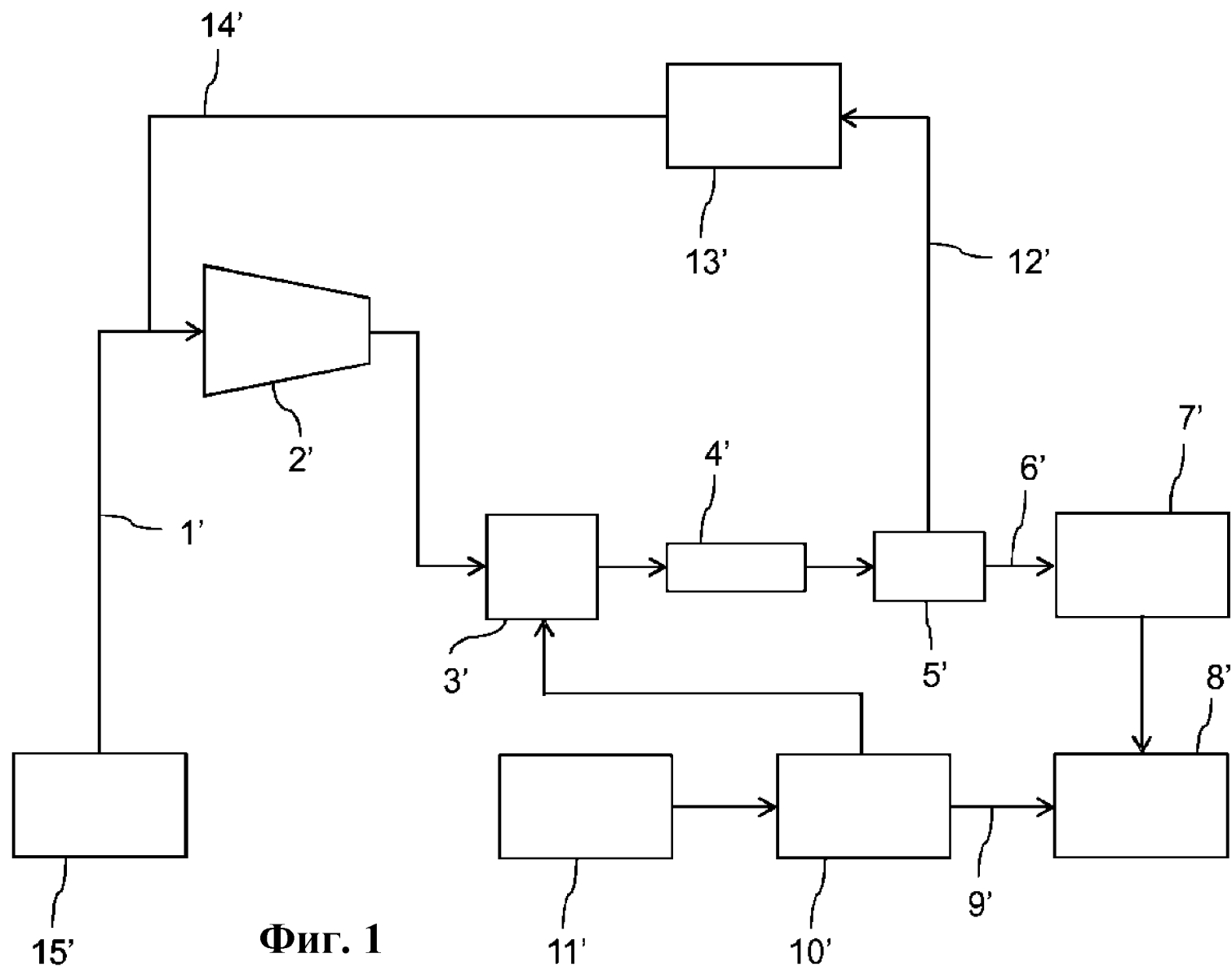
этап b) состоит в приведении потока газа, полученного на этапе a), в контакт с кислородом и каталитическим слоем, содержащим частицы по меньшей мере одного металла, выбранного из меди, платины, палладия, осмия, иридия, рутения и родия, поддерживаемым подложкой, которая является химически инертной в отношении диоксида углерода и воды, с реакцией метана и водорода с кислородом.

12. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что он включает дополнительный этап f) сжижения гелия, полученного на этапе e).

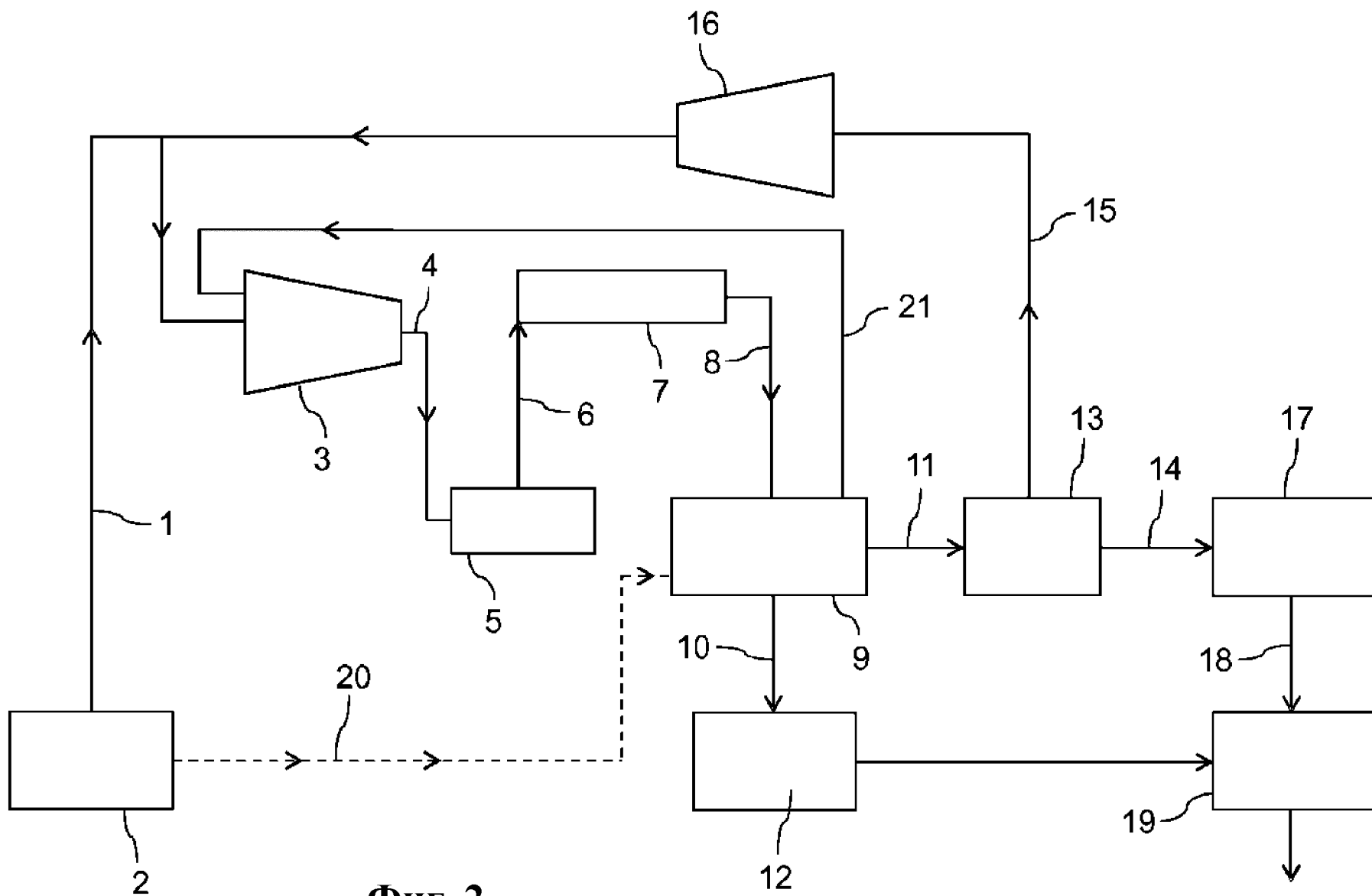
13. Способ по предыдущему пункту, отличающийся тем, что жидкий азот, полученный на этапе d), охлаждает гелий, сжиженный на этапе f).

14. Установка для получения гелия из смеси (1) исходного газа, содержащего метан, гелий, водород и азот, содержащая по меньшей мере один компрессор (3), непосредственно принимающий смесь (1) исходного газа, по меньшей мере одно средство (5) удаления водорода и метана, по меньшей мере одно устройство (9) удаления азота и концентрирования гелия и по меньшей мере одно средство (13) очистки гелия, расположенное ниже по потоку относительно устройства (9) удаления азота и концентрирования гелия, отличающаяся тем, что средство (5) удаления водорода и метана расположено ниже по потоку относительно указанного по меньшей мере одного компрессора (3) и выше по потоку относительно устройства (9) удаления азота и концентрирования гелия.

15. Установка по предыдущему пункту, отличающаяся тем, что она также содержит устройство (17) сжижения гелия, расположенное ниже по потоку относительно средства (13) очистки гелия.



Фиг. 1



Фиг. 2