

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041183**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.09.23

(21) Номер заявки
202191045

(22) Дата подачи заявки
2019.09.26

(51) Int. Cl. **C01B 3/50** (2006.01)
C01B 3/52 (2006.01)
C01B 3/56 (2006.01)

(54) **РЕЦИРКУЛЯЦИЯ УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ ПАРОВОГО РИФОРМИНГА**

(31) **201811039071; PA 2018 00909; PA 2019 00442**

(32) **2018.10.15; 2018.11.26; 2019.04.09**

(33) **IN; DK; DK**

(43) **2021.07.07**

(86) **PCT/EP2019/076093**

(87) **WO 2020/078688 2020.04.23**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
Мортенсен Петер Мелгор (DK), Сахаи Арунабх (IN)

(74) Представитель:
Квашнин В.П. (RU)

(56) **WO-A2-2007000545
US-A-4732596
EP-A1-0748765**

(57) Предложены способ повышения эффективности использования углерода в установке получения синтез-газа, а также установка получения синтез-газа, предназначенная для выполнения указанного способа. Для обеспечения эффективного использования исходного сырья на основе природного газа могут быть объединены и рециркулированы различные газовые потоки.

B1

041183

041183

B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к области парового риформинга исходного сырья на основе природного газа. В частности, предложен способ повышения эффективности использования углерода в установке получения синтез-газа, а также установка получения синтез-газа, предназначенная для выполнения указанного способа. Для обеспечения эффективного использования исходного сырья на основе природного газа могут быть объединены и рециркулированы различные газовые потоки.

Уровень техники настоящего изобретения

В типичной установке получения синтез-газа (синтез-газ здесь означает смесь, содержащую водород и монооксид углерода) синтез-газ очищают до H_2 и CO посредством комбинации блока удаления CO_2 и холодного блока, а иногда также PSA. Синтез-газ обычно получают посредством парового риформинга природного газа.

Каталитическое получение синтез-газа посредством парового риформинга газового потока исходного сырья, содержащего углеводороды, известно уже несколько десятилетий. Эндотермическая реакция парового риформинга обычно проводится в установке парового риформинга (SMR), также называемой "установка парового риформинга метана". Установка парового риформинга имеет несколько заполненных катализатором труб, помещенных в печь. Трубы обычно имеют длину от 10 до 14 м и внутренний диаметр от 7 до 15 см. Предпочтительно паровой риформинг происходит при давлениях в диапазоне 15-30 бар изб., чтобы обеспечить получение конечного синтез-газа под давлением непосредственно из установки риформинга. Тепло для эндотермической реакции обеспечивают посредством сжигания топлива в горелках печи. Температура синтез-газа на выходе из реактора парового риформинга зависит от применения синтез-газа, но обычно находится в диапазоне от 650 до 980°C.

Также известно, что с термодинамической точки зрения для содействия получению синтез-газа с низким соотношением H_2/CO выгодно иметь высокую концентрацию CO_2 и низкую концентрацию водяного пара в потоке исходного сырья. Однако работа в таких условиях может оказаться неосуществимой вследствие возможного образования сажи на катализаторе.

Альтернативный способ получения синтез-газа с низким соотношением H_2/CO посредством парового риформинга представляет собой способ пассивированного серой риформинга (SPARG), который может быть использован для получения синтез-газа с относительно низким соотношением H_2/CO . Для этого способа требуется десульфуризация произведенного синтез-газа в целях получения синтез-газа, не содержащего серы.

Более подробное описание разнообразных способов получения синтез-газа с низким соотношением H_2/CO можно найти в статье "Опыт парового риформинга обогащенного CO_2 газа в промышленном масштабе", Р.М. Mortensen и I. Dybkjaer, Applied Catalysis A: General, 495 (2015), 141-151.

Известные способы включают таковые из патентных источников US 2010074811, US 4732596 и EP 0411506. По сравнению с европейским патентом EP 0411506 настоящая технология имеет общее преимущество, заключающееся в том, что поток CO_2 из блока удаления CO_2 и отходящий газ из холодного блока находятся под одинаковым давлением (в пределах 2-3 бар). Напротив, конфигурация из патента EP 0411506 требует индивидуального расширения одного потока или отдельного сжатия другого потока перед их смешиванием; в целом это дает неэффективный процесс в EP 0411506.

Были предприняты усилия по оптимизации производства и очистки синтез-газа. Сам процесс очистки обеспечивает несколько отдельных газовых потоков с различным составом при различных температурах и давлениях, и было бы полезно использовать их наиболее эффективно, чтобы можно было избежать отходов и/или сжигания. Использование необходимо осуществлять наиболее экономичным и энергоэффективным способом.

Указанные трудности решаются настоящей технологией. Дополнительные преимущества технологии станут очевидными из следующего описания, примеров и формулы изобретения.

Сущность изобретения

Было обнаружено, что эффективная рециркуляция соответствующих газовых потоков может быть использована для регулирования получения CO на установке получения синтез-газа. Дополнительные преимущества настоящей технологии очевидны из следующего подробного описания и вариантов осуществления.

В первом аспекте предоставляется способ получения синтез-газа в установке получения синтез-газа, причем указанная установка получения синтез-газа содержит секцию риформинга, в которой технологический газ сначала подвергают риформингу по меньшей мере на одной стадии риформинга с получением потока подвергнутого риформингу газа; и секцию охлаждения, в которой поток подвергнутого риформингу газа охлаждают для получения сухого подвергнутого риформингу потока, содержащего CH_4 , CO , CO_2 и H_2 , причем указанный способ включает следующие стадии:

- а) направление сухого подвергнутого риформингу потока в блок удаления CO_2 для разделения его, по меньшей мере, на
 - поток очищенного CO_2 , и
 - промытый от CO_2 поток, имеющий более низкое содержание CO_2 , чем указанный поток очищенного CO_2 ;

b) направление промытого от CO_2 потока из блока удаления CO_2 в холодный блок для разделения его, по меньшей мере, на отходящий газ холодного блока, содержащий CH_4 , H_2 и CO , обогащенный H_2 поток, и поток CO высокой чистоты;

c) объединение по меньшей мере части потока очищенного CO_2 из блока удаления CO_2 по меньшей мере с частью отходящего газа холодного блока для получения объединенного обогащенного углеродом потока;

d) сжатие указанного объединенного обогащенного углеродом потока;

e) рециркуляция указанного сжатого объединенного обогащенного углеродом потока в секцию риформинга; и

f) риформинг указанного сжатого объединенного обогащенного углеродом потока в секции риформинга, причем по меньшей мере часть обогащенного H_2 потока из указанного холодного блока используют в качестве топлива для нагрева секции риформинга.

Дополнительно предоставляется установка получения синтез-газа, которая включает секцию риформинга, сконфигурированную для риформинга технологического газа по меньшей мере на одной стадии риформинга с получением подвергнутого риформингу потока, содержащего CH_4 , CO , CO_2 , H_2 и H_2O ;

секцию охлаждения, предназначенную для охлаждения подвергнутого риформингу потока и конденсации воды из указанного подвергнутого риформингу потока с получением сухого подвергнутого риформингу потока, содержащего CH_4 , CO , CO_2 и H_2 ;

блок удаления CO_2 , расположенный ниже по потоку от указанной секции риформинга для приема указанного подвергнутого риформингу потока и разделения его, по меньшей мере, на поток очищенного CO_2 и промытый от CO_2 поток, имеющий более низкое содержание CO_2 , чем указанный поток очищенного CO_2 ;

холодный блок, расположенный ниже по потоку от указанного блока удаления CO_2 для приема указанного промытого от CO_2 потока из указанного блока удаления CO_2 и разделения его, по меньшей мере, на

отходящий газ холодного блока, содержащий CH_4 , H_2 и CO ,

обогащенный H_2 поток, и

поток CO высокой чистоты;

первый блок смешивания, предназначенный для приема по меньшей мере части потока очищенного CO_2 из блока удаления CO_2 и по меньшей мере части отходящего газа холодного блока и для объединения их с получением объединенного обогащенного углеродом потока;

компрессор, предназначенный для сжатия указанного объединенного обогащенного углеродом потока;

контур рециркуляции, предназначенный для подачи указанного сжатого объединенного обогащенного углеродом потока в секцию риформинга; и

контур рециркуляции обогащенного H_2 потока, предназначенного для подачи по меньшей мере части обогащенного H_2 потока из холодного блока в секцию риформинга в качестве топлива.

Пояснения к фигурам

На фиг. 1 представлена схема одного варианта осуществления установки получения синтез-газа.

На фиг. 2 представлена схема одного варианта осуществления установки получения синтез-газа, включая блок PSA.

На фиг. 3 представлена схема другого варианта осуществления установки получения синтез-газа, аналогичного показанному на фиг. 2, в котором обогащенный водородом поток из холодного блока рециркулируют и используют в качестве топлива для нагрева секции риформинга.

Подробное раскрытие настоящего изобретения

Настоящая технология описывает, как углеродный баланс синтез-газа может быть улучшен за счет использования углерода в отходящем газе из процессов разделения. В дальнейшем, когда содержание определенного компонента в газовом потоке дается в процентах, это следует понимать как "мол.%" , если не указано иное.

В частности, концепция включает рециркуляцию углеродсодержащих газов из процесса разделения в холодном блоке, обычно включенном в установки получения синтез-газа, производящие CO . Технология связана с объединением сжатия CO_2 и отходящего газа в одном компрессоре для экономии дорогостоящего и энергозатратного оборудования.

Таким образом, предлагается способ повышения эффективности использования углерода в установке получения синтез-газа. Этот способ включает шесть основных стадий, выполняемых в описанном порядке, и дополнительные стадии по желанию могут быть включены до, после или между указанными стадиями.

Установка получения синтез-газа включает секцию риформинга, в которой технологический газ подвергают риформингу по меньшей мере на одной стадии риформинга с получением подвергнутого

риформингу потока, содержащего смесь CH_4 , CO , CO_2 , H_2 и H_2O . Технологический газ обычно представляет собой природный газ. Паровой риформинг может быть, например, осуществлен посредством комбинации трубчатого устройства риформинга (также называемого устройством парового риформинга метана, SMR) и автотермического риформинга (ATR), также известного как первичный и вторичный риформинг или двухступенчатый риформинг. В качестве альтернативы для приготовления синтез-газа можно использовать автономный SMR или автономный ATR. В качестве альтернативы можно использовать конвективные устройства риформинга, где горячий газ (в виде дымового газа или уже преобразованного синтез-газа) используют в качестве нагревающего газа для облегчения реакции риформинга. В качестве альтернативы можно использовать каталитическое частичное окисление. Подробности этих способов описаны в "Концепции производства синтез-газа" Дж. Роструп-Нильсена и Л. Дж. Кристиансена, Imperial College Press, выпускаемой World Scientific, 2011.

Дополнительные компоненты выше по потоку от установки первичного риформинга могут включать различные установки предварительного риформинга и установки десульфуризации, через которые проходит природный газ перед стадией первичного риформинга. Указанные стандартные компоненты не показаны на предлагаемых фигурах.

Обычно секцию риформинга соединяют непосредственно с секцией охлаждения, где горячий подвергнутый риформингу газ охлаждают, а оставшуюся в газе воду конденсируют и отделяют. Таким образом, обеспечивается сухой подвергнутый риформингу поток, который содержит CH_4 , CO , CO_2 и H_2 .

На первой основной стадии способа сухой подвергнутый риформингу поток направляют в блок удаления CO_2 для разделения его, по меньшей мере, на

поток очищенного CO_2 , и
промытый от CO_2 поток.

Термин "блок удаления CO_2 " означает блок, в котором используют способ, такой как химическая абсорбция, для отделения CO_2 от технологического газа. В процессе химической абсорбции содержащий CO_2 газ пропускают над растворителем, который реагирует с CO_2 и таким образом связывает его. В большинстве случаев химические растворители представляют собой амины, классифицируемые как первичные амины, такие как моноэтаноламин (MEA) и дигликоламин (DGA), вторичные амины, такие как диэтаноламин (DEA) и диизопропаноламин (DIPA), или третичные амины, такие как триэтаноламин (TEA) и метилдиэтаноламин (MDEA), но также могут быть использованы аммиак и растворы карбонатов щелочных металлов, таких как K_2CO_3 и Na_2CO_3 .

Промытый от CO_2 поток имеет более низкое содержание CO_2 , чем поток очищенного CO_2 , полученный на этой стадии, и содержит H_2 , CO и CH_4 в качестве основных компонентов. Как правило, CO_2 в промытом от CO_2 потоке будет менее 1% и даже до нескольких ч. н. млн, в то время как CO_2 в потоке очищенного CO_2 обычно будет >90%, даже >99%.

Поток очищенного CO_2 , выходящий из блока удаления CO_2 , обычно имеет давление около 0,5 бар изб.

На второй основной стадии способа промытый от CO_2 поток направляют из блока удаления CO_2 в холодный блок. В холодном блоке данный поток разделяют, по меньшей мере, на

отходящий газ холодного блока, содержащий CH_4 , H_2 и CO ,
первый поток H_2 высокой чистоты, и
поток CO высокой чистоты.

В холодном блоке используют криогенное разделение с применением фазового перехода различных веществ в газе для выделения индивидуальных компонентов из газовой смеси посредством регулирования температуры. Примеры холодного блока для очистки CO включают частичную конденсацию и промывку метаном, как описано в публикации Р. Пиерантоцци "Carbon Monoxide" в Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.

Соответственно холодный блок включает блок адсорбера с температурными колебаниями (TSA), который используется для сбора оставшихся CO_2 и H_2O в газе, обеспечивая, таким образом, отходящий газ TSA. Блок TSA представляет собой тот компонент холодного блока, через который сначала проходит промытый от CO_2 поток. Таким образом, в первую очередь удаляют любые следы CO_2 и воды; в противном случае они могут конденсироваться или замерзнуть в нижних секциях холодного блока. Как правило, небольшое количество (<1%) технологического газа, поступающего в TSA, теряется вместе с CO_2 и водой, захваченными в адсорбционном блоке. Слой TSA можно регенерировать посредством нагревания с соответствующим продувочным потоком или без него. Продувочным потоком может быть обогащенный H_2 газ из холодного блока, и в этом случае небольшие количества воды и CO_2 , поступившие в TSA, перейдут в обогащенный H_2 газ.

В одном аспекте по меньшей мере часть отходящего газа TSA подают в качестве топлива для нагрева секции риформинга при необходимости в комбинации с одним или несколькими другими отходящими газами.

В другом аспекте по меньшей мере часть отходящего газа холодного блока подают в качестве топлива для нагрева секции риформинга при необходимости в комбинации с одним или несколькими другими отходящими газами.

Обогащенный H_2 поток является одним из желаемых продуктов установки получения синтез-газа и обычно имеет содержание H_2 97% или больше. В зависимости от требований указанный обогащенный H_2 поток можно использовать "как есть", но он также может быть подвергнут дополнительной очистке для достижения более высокого содержания H_2 , например 99% или больше.

Дополнительную очистку обогащенного H_2 потока обычно проводят с использованием адсорбции при переменном давлении. Соответственно обогащенный H_2 поток из указанного холодного блока может быть направлен в блок адсорбции при переменном давлении (PSA) для разделения его, по меньшей мере, на

поток H_2 высокой чистоты, и
отходящий газ PSA.

В потоке H_2 высокой чистоты содержание H_2 выше, чем в обогащенном H_2 потоке и составляет обычно 99,9%.

Отходящий газ PSA из блока PSA обычно содержит H_2 , CO , CO_4 и N_2 . В одном аспекте по меньшей мере часть отходящего газа PSA подают в качестве топлива для нагрева секции риформинга. Состав отходящего газа PSA будет зависеть от желаемой чистоты потока H_2 высокой чистоты для PSA, и, как правило, при высокой чистоте потока H_2 высокой чистоты теряется больше H_2 в отходящем газе PSA.

Предпочтительно часть отходящего газа TSA, часть отходящего газа PSA или часть отходящего газа холодного блока или их комбинацию подают в качестве топлива для нагрева секции риформинга. Более предпочтительно комбинацию части отходящего газа TSA и части отходящего газа PSA подают в качестве топлива для нагрева секции риформинга. Кроме того, чтобы сбалансировать потребность в топливе может быть осуществлено направление топлива в виде природного газа в секцию риформинга. В некоторых конфигурациях, например, для секции риформинга на основе ATR топливо будет сжигаться в пламенном подогревателе для обеспечения предварительного нагрева технологического газа.

Поток CO высокой чистоты из холодного блока является одним из желаемых продуктов установки получения синтез-газа и обычно имеет содержание CO 98% или больше.

На третьей основной стадии способа объединяют по меньшей мере часть потока очищенного CO_2 из блока удаления CO_2 по меньшей мере с частью отходящего газа холодного блока для получения объединенного обогащенного углеродом потока. В одном аспекте полный объем потока очищенного CO_2 из блока удаления CO_2 объединяют по меньшей мере с частью отходящего газа холодного блока. В другом аспекте полный объем потока очищенного CO_2 из блока удаления CO_2 объединяют с полным объемом отходящего газа холодного блока.

Отходящий газ из холодного блока и поток очищенного CO_2 из блока удаления CO_2 обычно являются газовыми потоками низкого давления и будут содержать относительно большую часть углерода из исходного сырья на основе природного газа. Для использования данного содержания углерода их можно рециркулировать в секцию риформинга. Кроме того, указанные потоки обычно имеют одинаковое давление. Это также делает их относительно простыми в обращении и легко смешиваемыми в необходимых пропорциях.

На четвертом основном этапе способа объединенный обогащенный углеродом поток сжимают, например, до давления выше, чем давление в секции риформинга, такого как давление на 5 бар или предпочтительно на 2 бара выше, чем давление в секции риформинга. Поскольку отходящий газ холодного блока и поток очищенного CO_2 предоставляют при относительно низком давлении, предпочтительным является сжатие указанного объединенного обогащенного углеродом потока, а не сжатие отдельных потоков. Сжатие указанного объединенного обогащенного углеродом потока подходящим образом происходит в отдельном многоступенчатом компрессоре. Указанный компрессор является дорогостоящим и энергоемким компонентом установки получения синтез-газа, и поэтому выгоднее использовать один компрессор для объединенного обогащенного углеродом потока, чем иметь отдельные компрессоры для отходящего газа холодного блока и потока очищенного CO_2 .

На пятом и шестом основных стадиях способа сжатый объединенный обогащенный углеродом поток рециркулируют в секцию риформинга и подвергают риформингу в указанной секции риформинга.

Таким образом, настоящая технология включает отбор по меньшей мере части отходящего газа холодного блока (который богат метаном и потенциально также CO), его смешивание по меньшей мере с частью очищенного потока CO_2 из установки удаления CO_2 и сжатие данного объединенного потока. Это сохраняет больше углерода в процессе и увеличивает экономию углерода, следовательно, снижает потребление исходного сырья в установке риформинга. Объединение потока CO_2 и отходящего газа холодного блока перед сжатием позволяет использовать один (многоступенчатый) компрессор, а это означает, что дополнительная рециркуляция происходит с небольшими дополнительными капиталовложениями, сокращением отходов и снижением энергопотребления. Кроме того, рециркуляция отходящего газа холодного блока является достаточно алогичной, поскольку данный газовый поток содержит определенное количество H_2 (обычно >20%), поэтому кажущееся соотношение H_2/CO на выходе из секции риформинга будет увеличиваться несмотря на стремление получить синтез-газ с низким соотношением H_2/CO .

В общем способе сжатый объединенный обогащенный углеродом поток рециркулируют в секцию риформинга и подвергают риформингу в указанной секции риформинга. Это может происходить незави-

симо от технологического газа, подаваемого в секцию риформинга. Однако в предпочтительном аспекте сжатый объединенный обогащенный углеродом поток смешивают с технологическим газом, перед тем как подвергнуть риформингу в секции риформинга. Таким образом, в секцию риформинга необходимо подавать только один газовый питающий поток.

В одном аспекте по меньшей мере часть обогащенного H_2 потока из указанного холодного блока используют в качестве топлива для нагрева секции риформинга. Это снижает подачу свежего углеводородного топлива для баланса потребности в топливе в секции риформинга и снижает выбросы CO_2 в окружающую среду. В другом аспекте полный объем потока очищенного CO_2 из блока удаления CO_2 и полный объем отходящего газа из холодного блока объединяют, сжимают и рециркулируют в секцию риформинга, а обогащенный H_2 газ из холодного блока используют в качестве единственного топлива для нагрева секции риформинга. Балансовый газ, обогащенный H_2 , из холодного блока используется в виде продукта "как есть" или может быть дополнительно очищен в установке PSA. В этом аспекте в качестве топлива в секции риформинга не требуется дополнительное свежее топливо или отходящие газы с минимальным содержанием углерода и, следовательно, выброс CO_2 в окружающую среду значительно минимизирован.

В другом аспекте предоставляется установка получения синтез-газа, которая подходит для выполнения вышеуказанного способа. Все детали различных блоков, составляющих указанную установку получения синтез-газа, такие же, как описано выше для способа согласно изобретению.

Установка получения синтез-газа включает секцию риформинга, например секцию парового риформинга с описанными выше функциями. Секция риформинга сконфигурирована для риформинга технологического газа по меньшей мере на одной стадии риформинга с получением подвергнутого риформингу потока, содержащего CH_4 , CO , CO_2 , H_2 и H_2O .

Секция охлаждения расположена ниже по потоку непосредственно за секцией риформинга для охлаждения подвергнутого риформингу потока, конденсации и отделения основной части воды. Таким образом, обеспечивается сухой подвергнутый риформингу поток, содержащий CH_4 , CO , CO_2 и H_2 . Секция охлаждения обычно включает комбинацию котлов-утилизаторов и теплообменников для регулирования температуры и аппаратов мгновенного разделения для удаления воды.

Блок удаления CO_2 расположен ниже по потоку от указанной секции охлаждения. Блок удаления CO_2 имеет компоненты и функции, описанные выше. Он принимает сухой подвергнутый риформингу поток из секции охлаждения и разделяет его, по меньшей мере, на поток очищенного CO_2 и промытый от CO_2 поток, имеющий более низкое содержание CO_2 , чем указанный поток очищенного CO_2 .

Холодный блок расположен ниже по потоку от блока удаления CO_2 . Структура и функция холодного блока такие, как описано выше. Он принимает промытый от CO_2 поток из блока удаления CO_2 и разделяет его, по меньшей мере, на

отходящий газ холодного блока, содержащий CH_4 , H_2 и CO ,
обогащенный H_2 поток, и
поток CO высокой чистоты.

Холодный блок может содержать блок абсорбера с температурными колебаниями (TSA), который производит отходящий газ TSA, содержащий CO_2 и H_2O .

В тех случаях, когда требуется поток H_2 высокой чистоты, дополнительно размещают блок адсорбции при переменном давлении (PSA) для приема обогащенного H_2 потока из холодного блока и разделения его по, меньшей мере, на

поток H_2 высокой чистоты, и
отходящий газ PSA.

Установка получения синтез-газа дополнительно включает блок смешивания, сконфигурированный для приема по меньшей мере одной порции потока очищенного CO_2 из блока удаления CO_2 и по меньшей мере одной порции отходящего газа холодного блока и для их объединения с получением объединенного обогащенного углеродом потока. Таким образом, блок смешивания включает по меньшей мере два входных отверстия (одно для потока очищенного CO_2 из блока удаления CO_2 и одно для отходящего газа холодного блока) и одно выходное отверстие (для объединенного обогащенного углеродом потока). Блок смешивания может содержать простое соединение между двумя трубами; одной, содержащей поток очищенного CO_2 из установки удаления CO_2 , и другой, содержащей по меньшей мере часть отходящего газа холодного блока. Блок смешивания может содержать дополнительные элементы, такие как, например, клапаны для регулирования одного или нескольких газовых потоков, а также может содержать один или несколько конструктивных элементов (например, перегородки), которые способствуют смешиванию газовых потоков.

Компрессор расположен ниже по потоку от первого блока смешивания для сжатия указанного объединенного обогащенного углеродом потока. Указанный компрессор является подходящим многоступенчатым компрессором.

Контур рециркуляции предназначен для подачи указанного сжатого объединенного обогащенного углеродом потока в секцию риформинга. Контур рециркуляции обычно включает газовые соединения (т.е. трубки) от выходного отверстия первого смесительного устройства до секции риформинга.

Если желательным является смешивание сжатого объединенного обогащенного углеродом потока с технологическим газом перед риформингом указанного объединенного потока, установка получения синтез-газа может дополнительно содержать второй блок смешивания, предназначенный для смешивания сжатого объединенного обогащенного углеродом потока с технологическим газом и для подачи полученных смешанных потоков в секцию риформинга.

Установка по настоящему изобретению была описана со ссылкой на несколько отдельных блоков. Хотя это не описывается подробно, установка также содержит газовые соединения (например, трубопроводы, клапаны), которые позволяют иметь определенные газовые потоки и соединения, описанные выше.

Что касается способа, описанного выше, отбор отходящего газа из холодного блока (который богат метаном и потенциально также CO), смешивание его (по меньшей мере частично) с потоком очищенного CO₂ из установки удаления CO₂ и сжатие указанного объединенного потока сохраняет больше углерода в процессе и увеличивает экономию углерода, следовательно, снижает потребление исходного сырья в установке риформинга.

Кроме того, может быть устроен контур рециркуляции обогащенного H₂ потока для подачи по меньшей мере части обогащенного H₂ потока из холодного блока в секцию риформинга в качестве топлива. Таким образом, общий расход топлива может быть уменьшен, что приведет к снижению общего производства CO₂ на установке и к возможности нулевой подачи свежего углеводородного топлива в установку.

Конкретные варианты осуществления.

Концепция способа продемонстрирована на фиг. 1 и 2.

На фиг. 1 представлена схема одного варианта осуществления установки получения синтез-газа 10. Технологический газ 102 подают в секцию риформинга 100 для получения потока подвергнутого риформингу газа 104. Поток подвергнутого риформингу газа 104 охлаждают, и в секции охлаждения 150 конденсируют и отделяют воду с получением сухого подвергнутого риформингу газа 106, содержащего CH₄, CO, CO₂ и H₂. Указанный сухой подвергнутый риформингу газ 106 направляют в блок удаления CO₂ 20, в котором разделяют его по меньшей мере на два газовых потока, поток очищенного CO₂ 22 и промытый от CO₂ поток 23.

Промытый от CO₂ поток 23 направляют из блока удаления CO₂ 20 в холодный блок. Здесь его разделяют, по меньшей мере, на

отходящий газ холодного блока 32, содержащий CH₄, H₂ и CO,
обогащенный H₂ поток 36, и
поток CO высокой чистоты 38.

По меньшей мере часть потока очищенного CO₂ 22 из блока удаления CO₂ 20 объединяют по меньшей мере с частью отходящего газа холодного блока 32 в первом блоке смешивания 60 для получения объединенного обогащенного углеродом потока 52. Указанный объединенный обогащенный углеродом поток 52 сжимают в компрессоре 50, и сжатый объединенный обогащенный углеродом поток 51 рециркулируют при помощи контура рециркуляции 70 в секцию риформинга 100, где его подвергают риформингу. В проиллюстрированном варианте осуществления отходящий газ TSA 34 используют в качестве топлива в другом месте установки, обычно для нагрева секции риформинга 100.

В проиллюстрированном варианте осуществления холодный блок 30 содержит блок абсорбера с температурными колебаниями (TSA) 35, указанный блок TSA 35 производит отходящий газ TSA 34, содержащий CO₂ и H₂O.

На фиг. 2 представлена схема одного варианта осуществления установки получения синтез-газа, которая включает блок PSA. Она содержит все элементы, показанные на фиг. 1, плюс дополнительные элементы. Обогащенный H₂ поток 36 из холодного блока 30 направляют в блок адсорбции при переменном давлении (PSA) 40 для разделения его, по меньшей мере, на

поток H₂ высокой чистоты 42, и
отходящий газ PSA 43.

В проиллюстрированном на фиг. 2 варианте осуществления отходящий газ PSA 43 объединяют с отходящим газом TSA 34 из холодного блока и используют в качестве топлива в другом месте установки обычно для нагрева секции риформинга 100.

На фиг. 3 представлена схема одного варианта осуществления установки получения синтез-газа, которая включает контур рециркуляции обогащенного H₂ потока 80. Фиг. 3 содержит все элементы, показанные на фиг. 1 и 2, плюс дополнительные элементы. Как показано, контур рециркуляции обогащенного H₂ потока 80 выполнен с возможностью подачи по меньшей мере части обогащенного H₂ потока 36 из холодного блока 30 в секцию риформинга 100 в качестве топлива 45 вместе с топливом на основе отходящего газа PSA 43. Поток объединенного топлива обозначен как 47.

Настоящая технология была описана с учетом нескольких вариантов осуществления и фигур. Специалист в данной области может комбинировать элементы из указанных вариантов осуществления и фигур по мере необходимости в пределах объема изобретения, определенного в прилагаемой формуле изобретения. Все документы, упомянутые здесь, включены посредством ссылки.

Пример 1.

Был смоделирован паровой риформинг метана (SMR) с подачей обедненного природного газа (NG) и с блоком удаления CO₂, холодным блоком и контурами рециркуляции, как показано на фиг. 1, но без отдельного отходящего газа TSA, так что отходящий газ TSA в моделировании заканчивается в обогащенном H₂ потоке в холодном блоке. Второстепенные компоненты, такие как установка предварительного риформинга, блок десульфуризации, секция охлаждения, а также некоторые второстепенные технологические потоки, такие как потоки потерь компрессора, не приводятся в таблице, представленной ниже. Однако данные второстепенные компоненты на самом деле являются частью моделирования.

Было выполнено программное моделирование подачи природного газа, необходимого для обеспечения заданного потока получаемого CO, при различных частичных рециркуляциях отходящего газа из холодного блока.

Были выполнены расчеты баланса энергии и массы химического процесса, и результаты обобщенно представлены в виде таблицы ниже.

Параметры	Номера потоков как на фигуре 1	Единицы	Значение		
	(где применимо)				
Доля рециркуляции отходящего газа		1/1	0	0,25	0,5
Поток исходного сырья на основе природного газа		Нм ³ /ч	21114	20206,3	19142,3
Состав исходного сырья на основе природного газа					
CH ₄		% мол.	97,71	97,71	97,71
C2+		% мол.	0,88	0,88	0,88
CO ₂		% мол.	0,70	0,70	0,70
N ₂		% мол.	0,71	0,71	0,71
Соотношение S/C		мол./мол.	1,5	1,5	1,5
Поток пара		кг/ч	25418	24325	23043
Подача технологического газа в секцию риформинга 100 (сырой поток)	102	Нм ³ /ч	55230,3	52855,5	50076,4
Состав исходного технологического газа					
H ₂		% мол.	7,70	7,70	7,70
CH ₄		% мол.	36,31	36,31	36,31
CO		% мол.	0,04	0,04	0,04
CO ₂		% мол.	2,09	2,09	2,09
N ₂		% мол.	0,27	0,27	0,27
H ₂ O		% мол.	53,58	53,58	53,58
Подвергнутый риформингу газ из секции риформинга 100 (сырой поток)	104	Нм ³ /ч	88538,1	87391,7	86174,8
Состав подвергнутого риформингу газа					
H ₂		% мол.	53,21	53,71	54,28
CH ₄		% мол.	6,1	6,79	7,77
CO		% мол.	17,88	18,11	18,37

CO ₂		% мол.	4,45	4,18	3,84
N ₂		% мол.	0,17	0,17	0,16
H ₂ O		% мол.	18,2	17,04	15,59
Очищенный CO₂ из секции 20 (сухой поток)					
	22	Нм ³ /ч	3962,7	3676	3329,6
Чистота CO ₂		% мол. сухого вещества	99,11	99,09	99,06
Отходящий газ из холодного блока секции 30 (сухой поток)					
		Нм ³ /ч	6197,4	6730,6	7487,3
Состав отходящего газа					
H ₂		% мол. сухого вещества	15,19	13,94	12,49
CH ₄		% мол. сухого вещества	75,72	77,68	79,98
CO		% мол. сухого вещества	8,97	8,27	7,44
N ₂		% мол. сухого вещества	0,12	0,11	0,09
Рециркуляционный поток отходящего газа	32	Нм ³ /ч	0	1682,7	3743,7
Входной поток в компрессоре рециркуляции CO₂ 50 (сухой поток)					
	52	Нм ³ /ч	3962,7	5358,7	7073,3
Поток полученного CO из секции 30 (в виде 100% CO)					
	38	Нм ³ /ч	15000	15000	15000
Чистота CO в полученном CO		% мол. сухого вещества	99,06	99,09	99,12
Балансовый поток полученного H₂ из секции 30 (в виде 100% H₂)					
	36	Нм ³ /ч	46139,8	45977	45814,5
Чистота H ₂ в полученном H ₂		% мол. сухого вещества	97,99	97,99	97,99

По сути расчеты показывают, что для данного уровня потока полученного CO (15000 нм³/ч) потребление природного газа снижается по мере увеличения рециркулируемой доли отходящего газа из холодного блока в рециркулируемом газе.

В приведенной выше таблице "S/C" означает отношение водяного пара к углероду, которое представляет собой отношение количества пара к количеству углерода в углеводородах технологического газа.

Пример 2.

Был смоделирован паровой риформинг метана (SMR) с подачей обедненного природного газа (NG) и с блоком удаления CO₂, холодным блоком, блоком PSA и контурами рециркуляции, как показано на фиг. 3. Часть обогащенного H₂ потока из холодного блока смешивают с отходящим газом PSA и подают в качестве топлива в секцию риформинга. Второстепенные компоненты, такие как установка предварительного риформинга, блок десульфуризации, секция охлаждения, а также некоторые второстепенные технологические потоки, такие как потоки потерь компрессора, не приводятся в таблице, представленной ниже.

Однако данные второстепенные компоненты на самом деле являются частью моделирования.

Было выполнено программное моделирование подачи природного газа, необходимого для обеспечения заданного потока получаемого CO. В таблице ниже приведены два моделирования; первое, в котором весь отходящий газ холодного блока и отходящий газ PSA подают в качестве топлива вместе с балансовым свежим углеводородным топливом в секцию риформинга и весь обогащенный H₂ поток подвергают обработке в блоке PSA для очистки до потока получаемого H₂ высокой чистоты; второе, в котором объединенный поток всего отходящего газа холодного блока и потока очищенного CO₂ из блока удаления CO₂ рециркулируют в секцию риформинга в качестве исходного сырья, а часть обогащенного H₂ потока из холодного блока вместе с отходящим газом PSA подают в качестве топлива в секцию ри-

форминга без потребности в каком-либо свежем топливе.

Были выполнены расчеты баланса энергии и массы химического процесса, и результаты обобщенно представлены в виде таблицы ниже.

Параметры	Номера потоков как на фигуре 3 (где применимо)	Единицы	Значение	
Доля рециркуляции отходящего газа		1/1	0	1
Поток исходного сырья на основе природного газа		Нм ³ /ч	21131,9	15899,7
Состав исходного сырья на основе природного газа				
СН ₄		% мол.	97,71	97,71
С2+		% мол.	0,88	0,88
СО ₂		% мол.	0,70	0,70
N ₂		% мол.	0,71	0,71
Соотношение S/C		мол./мол.	1,5	1,5
Поток пара		кг/ч	25432	19131
Подача технологического газа в секцию риформинга 100 (сырой поток)	102	Нм ³ /ч	59239,2	55164,1
Состав исходного технологического газа				
H ₂		% мол.	7,23	7,52
СН ₄		% мол.	33,88	45,17
СО		% мол.	0,05	1,05
СО ₂		% мол.	8,56	5,52
N ₂		% мол.	0,25	0,22
H ₂ O		% мол.	50,02	40,53
Подвергнутый риформингу газ из секции риформинга 100 (сырой поток)	104	Нм ³ /ч	88563,1	83943,7
Состав подвергнутого риформингу газа				
H ₂		% мол.	53,22	55,35
СН ₄		% мол.	6,11	12,54
СО		% мол.	17,87	18,85
СО ₂		% мол.	4,44	2,6
N ₂		% мол.	0,17	0,14
H ₂ O		% мол.	18,19	10,51

Очищенный CO ₂ из секции 20 (сухой поток)	22	Нм ³ /ч	3961,4	2204,6
Чистота CO ₂		% мол. сухого вещества	99,11	98,9
Отходящий газ из холодного блока секции 30 (сухой поток)				
Состав отходящего газа				
H ₂		% мол. сухого вещества	15,19	8,21
CH ₄		% мол. сухого вещества	75,73	86,8
CO		% мол. сухого вещества	8,96	4,94
N ₂		% мол. сухого вещества	0,12	0,05
Сухой рециркуляционный поток отходящего газа из холодного блока	32	Нм ³ /ч	0	11317,3
Входной поток в компрессоре рециркуляции CO₂ 50 (сухой поток)				
	52	Нм ³ /ч	3961,4	13521,8
Поток полученного CO из секции 30 (в виде 100% CO)				
Чистота CO в полученном CO		% мол. сухого вещества	99,06	99,25
Обогащенный H₂ поток (сухой) из секции холодного блока 30				
	36	Нм ³ /ч	47107,4	46449,9
Состав обогащенного H ₂				

потока				
H ₂		% мол. сухого вещества	97,99	97,99
CH ₄		% мол. сухого вещества	1,5	1,5
CO		% мол. сухого вещества	0,5	0,5
CO ₂		% мол. сухого вещества	0,01	0,01
Полученный H₂ (сухой) из секции 40				
	42	Нм ³ /ч	41587,3	21056,7
Чистота H₂ в полученном H₂				
		% мол. сухого вещества	99,9	99,9
Топлива				
Топливо на основе обогащенного H₂ потока (сухой поток)				
	45	Нм ³ /ч	0	22598
Топливо на основе отходящего газа холодного блока (сухой поток)				
		Нм ³ /ч	6202,2	0
Объединенное топливо (сухой поток)				
	47	Нм ³ /ч	11722,3	25393,2
Состав объединенного топлива				
H ₂		% мол. сухого вещества	47,42	96,41
CH ₄		% мол. сухого вещества	45,74	2,66
CO		% мол. сухого вещества	6,75	0,91
CO ₂		% мол. сухого вещества	0,03	0,02
		вещества		
N ₂		% мол. сухого вещества	0,06	0
Поток свежего топлива				
		Нм ³ /ч	878,9	0
Низшая теплотворная способность (LHV) свежего топлива				
		ккал/Нм ³	13322,5	13322,5
Поток дымовых газов CO₂				
		Нм ³ /ч	7700	933

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения синтез-газа в установке получения синтез-газа (10), причем указанная установка получения синтез-газа (10) содержит секцию риформинга (100), в которой технологический газ (102) сначала подвергают риформингу по меньшей мере на одной стадии риформинга с получением потока подвергнутого риформингу газа (104); и секцию охлаждения (150), в которой поток подвергнутого риформингу газа (104) охлаждают для получения сухого подвергнутого риформингу потока (106), содержащего CH₄, CO, CO₂ и H₂, причем указанный способ включает следующие стадии:
- направление сухого подвергнутого риформингу потока (106) в блок удаления CO₂ (20) для разделения его, по меньшей мере, на поток очищенного CO₂ (22), и промытый от CO₂ поток (23), имеющий более низкое содержание CO₂, чем указанный поток очищенного CO₂ (22);
 - направление промытого от CO₂ потока (23) из блока удаления CO₂ (20) в холодный блок (30) для разделения его, по меньшей мере, на отходящий газ холодного блока (32), содержащий CH₄, H₂ и CO,

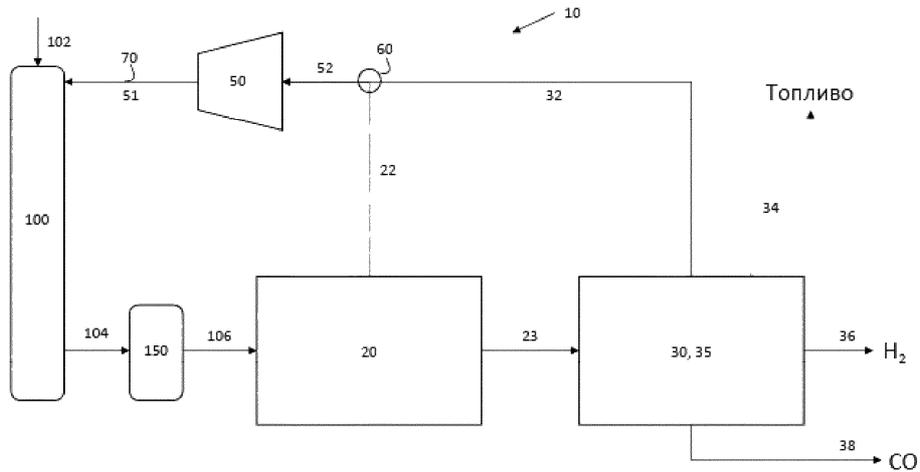
- обогащенный H_2 поток (36), и
поток CO высокой чистоты (38);
- с) объединение по меньшей мере части потока очищенного CO_2 (22) из блока удаления CO_2 (20) по меньшей мере с частью отходящего газа холодного блока (32) для получения объединенного обогащенного углеродом потока (52);
- d) сжатие указанного объединенного обогащенного углеродом потока (52);
- е) рециркуляция указанного сжатого объединенного обогащенного углеродом потока (51) в секцию риформинга (100); и
- f) риформинг указанного сжатого объединенного обогащенного углеродом потока (51) в секции риформинга (100), причем по меньшей мере часть обогащенного H_2 потока (36) из указанного холодного блока (30) используют в качестве топлива для нагрева секции риформинга (100).
2. Способ по п.1, причем указанный обогащенный H_2 поток (36) из указанного холодного блока (30) направляют в блок адсорбции при переменном давлении (PSA) (40) для разделения его, по меньшей мере, на
- поток H_2 высокой чистоты (42), и
отходящий газ PSA (43).
3. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем холодный блок (30) содержит блок абсорбера с температурными колебаниями (TSA) (35), указанный блок TSA (35) производит отходящий газ TSA (34), содержащий CO_2 и H_2O .
4. Способ по п.3, причем часть отходящего газа TSA (34), часть отходящего газа PSA (43), или часть отходящего газа холодного блока (32), или их комбинацию подают в качестве топлива для нагрева секции риформинга (100).
5. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем секция установки риформинга включает установку автотермического риформинга (ATR), установку парового риформинга метана (SMR), установку конвективного риформинга или установку каталитического частичного окисления (CATOX), предпочтительно блок ATR или SMR.
6. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем сжатый объединенный обогащенный углеродом поток (52) смешивают с технологическим газом (102), перед тем как подвергнуть риформингу в секции риформинга (100).
7. Способ по одному из предшествующих пунктов, причем полный объем потока очищенного CO_2 (22) из блока удаления CO_2 (20) объединяют с полным объемом отходящего газа холодного блока (32) для получения указанного объединенного обогащенного углеродом потока (52).
8. Установка получения синтез-газа (10), включающая
- секцию риформинга (100), сконфигурированную для риформинга технологического газа (102) по меньшей мере на одной стадии риформинга с получением подвергнутого риформингу потока (104), содержащего CH_4 , CO , CO_2 , H_2 и H_2O ;
- секцию охлаждения (150), предназначенную для охлаждения подвергнутого риформингу потока (104) и конденсации воды из указанного подвергнутого риформингу потока (104) с получением сухого подвергнутого риформингу потока (106), содержащего CH_4 , CO , CO_2 и H_2 ;
- блок удаления CO_2 (20), расположенный ниже по потоку от указанной секции риформинга (100) для приема указанного подвергнутого риформингу потока (104) и разделения его, по меньшей мере, на поток очищенного CO_2 (22) и промытый от CO_2 поток (23), имеющий более низкое содержание CO_2 , чем указанный поток очищенного CO_2 (22);
- холодный блок (30), расположенный ниже по потоку от указанного блока удаления CO_2 (20) для приема указанного промытого от CO_2 потока (23) из указанного блока удаления CO_2 (20) и разделения его, по меньшей мере, на
- отходящий газ холодного блока (32), содержащий CH_4 , H_2 и CO ,
обогащенный H_2 поток (36), и
поток CO высокой чистоты (38);
- первый блок смешивания (60), предназначенный для приема по меньшей мере части потока очищенного CO_2 (22) из блока удаления CO_2 (20) и по меньшей мере части отходящего газа холодного блока (32) и для объединения их с получением объединенного обогащенного углеродом потока (52);
- компрессор (50), предназначенный для сжатия указанного объединенного обогащенного углеродом потока (52);
- контур рециркуляции (70), предназначенный для подачи указанного сжатого объединенного обогащенного углеродом потока (51) в секцию риформинга (100); и
- контур рециркуляции обогащенного H_2 потока (80), предназначенного для подачи по меньшей мере части обогащенного H_2 потока (36) из холодного блока (30) в секцию риформинга (100) в качестве топлива.
9. Установка получения синтез-газа по п.8, дополнительно включающая блок адсорбции при переменном давлении (PSA) (40), предназначенный для приема обогащенного H_2 потока (36) из указанного холодного блока (30) и разделения его, по меньшей мере, на

поток H_2 высокой чистоты (42), и отходящий газ PSA (43).

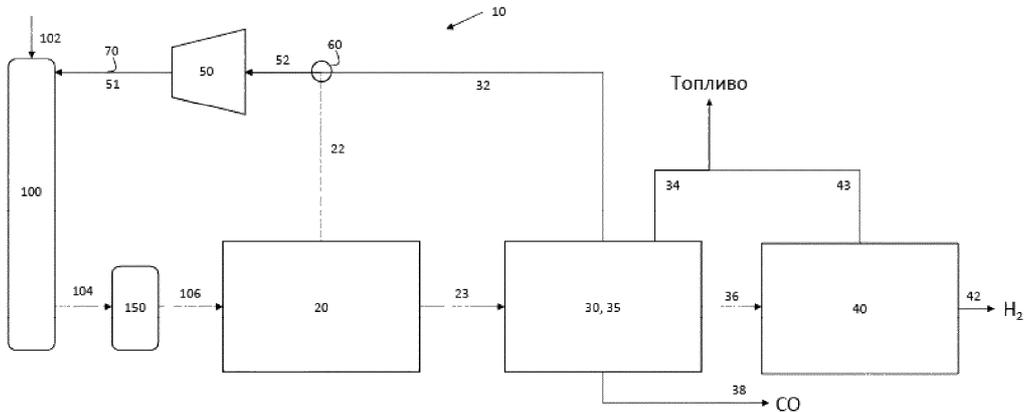
10. Установка получения синтез-газа по одному из пп.8 или 9, причем секция установки риформинга включает установку автотермического риформинга (ATR), установку парового риформинга метана (SMR), установку конвективного риформинга или установку каталитического частичного окисления (CATOX), предпочтительно блок ATR или SMR.

11. Установка получения синтез-газа по одному из пп.8-10, причем холодный блок (30) содержит блок абсорбера с температурными колебаниями (TSA) (35), указанный блок TSA (35) производит отходящий газ TSA (34), содержащий CO_2 и H_2O .

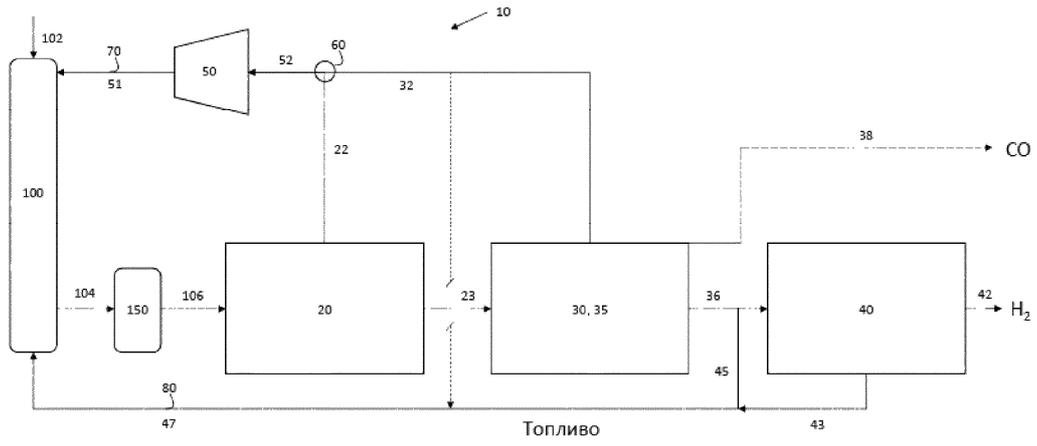
12. Установка получения синтез-газа по одному из пп.8-11, дополнительно включающая второй блок смешивания (70), предназначенный для смешивания сжатого объединенного обогащенного углеродом потока (51) с технологическим газом (102) и для подачи полученных смешанных потоков в секцию риформинга (100).



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

