

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **044269**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.08.09

(21) Номер заявки
202292368

(22) Дата подачи заявки
2021.03.01

(51) Int. Cl. **C01B 3/48** (2006.01)
B01D 3/00 (2006.01)
B01D 3/38 (2006.01)
C01B 3/50 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА**

(31) **РА 2020 00270**

(32) **2020.03.03**

(33) **DK**

(43) **2022.11.01**

(86) **PCT/EP2021/055050**

(87) **WO 2021/175784 2021.09.10**

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

(72) Изобретатель:
Даль Пер Юуль (DK)

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(56) **WO-A1-2018162594**
US-A1-2015315020
US-A1-2012273355
US-A-4681603

(57) Настоящее изобретение касается способа получения синтез-газа, включающего следующие этапы: а) риформинг исходного углеводородного сырья в секции риформинга с получением синтез-газа, содержащего CH_4 , CO , CO_2 , H_2 и H_2O , а также примеси, содержащие аммиак; б) конверсию полученного синтез-газа в секции сдвига, включающей один или более последовательных этапов сдвига с получением синтез-газа, прошедшего конверсию; в) отделение от синтез-газа, прошедшего конверсию, технологического конденсата, образующегося при охлаждении и, при необходимости, промывка синтез-газа, прошедшего конверсию; г) направление первой части технологического конденсата в отпарную колонну для конденсата, в которой растворенные побочные продукты конверсии, включающие аммиак, метанол и амины, образованные во время конверсии синтез-газа, отгоняют из технологического конденсата при помощи пара с получением потока пара отпарной колонны, е) добавление потока пара отпарной колонны из отпарной колонны технологического конденсата в исходное углеводородное сырье и/или синтез-газ, полученный по ходу процесса после секции риформинга, перед последним этапом сдвига, причем оставшуюся вторую часть технологического конденсата продувают для отделения от нее растворенных газов, аммиака и аминов перед подачей в упомянутую отпарную колонну с целью снижения количества амина, подаваемого на вход в упомянутую секцию риформинга.

B1

044269

044269

B1

Настоящее изобретение относится к способу получения синтез-газа.

Синтез-газ обычно получают посредством риформинга исходного углеводородного сырья либо паровым риформингом (SMR), вторичным риформингом, таким как автотермический риформинг (ATR), и двухстадийный риформинг с последовательным применением стадий SMR и ATR.

Синтез-газ, выходящий из процесса риформинга, содержит водород, монооксид углерода и диоксид углерода вместе с неконвертированными углеводородами, как правило, с метаном.

Кроме того, синтез-газ содержит небольшое количество азота, происходящего из исходного углеводородного сырья или воздуха, используемого в установке вторичного или автотермического риформинга.

Азот вызывает образование аммиака в секции риформинга, что соответствует условиям последней стадии риформинга. Образование аммиака является равновесной реакцией.

В ряде технологических областей применения монооксид углерода и диоксид углерода, содержащиеся в синтез-газе, полученном в результате процесса риформинга, необходимо удалить до того, как синтез-газ будет введен в процесс. Это, в частности, относится и к получению аммиака и водорода.

Для данной цели монооксид углерода преобразуют в диоксид углерода, который может быть удален с помощью известных химических или физических процессов с участием диоксида углерода.

Монооксид углерода преобразуют в диоксид углерода посредством пропускания синтез-газа через секцию сдвига, где монооксид углерода преобразуют в диоксид углерода с использованием процесса конверсии водяного газа.

Известно, что реакция конверсии не может осуществляться без образования побочных продуктов. Большинство катализаторов реакции конверсии содержат медь. Для этих катализаторов одним важным побочным продуктом, образующимся в ходе реакции конверсии, является метанол. Метанол вступает в реакцию с аминами вместе с аммиаком, образующимся в процессе риформинга из азота, который, как упоминалось выше, присутствует в исходном углеводородном сырье и/или в воздухе.

Синтез-газ, прошедший конверсию, охлаждают после секции сдвига и направляют в конденсатор, где технологический конденсат отделяют от синтез-газа, прошедшего конверсию.

Аммиак и амины, содержащиеся в синтез-газе, прошедшем конверсию, после секции сдвига конденсируют вместе с технологическим конденсатом.

Как правило, технологический конденсат направляют в отпарную колонну среднего давления (СД), где растворенные газы, содержащие аммиак и амины, отгоняют паром, чтобы обеспечить возможность направления отпарного конденсата на очистку подпиточной воды для котла (ПВК).

Под средним давлением понимается давление, которое на 0,5 бар, предпочтительно на 1 бар, выше, чем давление на входе в секцию риформинга.

Пар на выходе из отпарной колонны содержит растворенные газы и побочные продукты аммиака и аминов. Этот так называемый поток отпарной колонны используют в качестве части или всего сырьевого пара, подаваемого в секцию риформинга и в качестве части или всего дополнительного пара, направляемого в процесс по ходу процесса после секции риформинга, перед последним реактором конверсии.

В секции риформинга амины вступают в реакцию с N_2 , CO_2 , CO , H_2 и H_2O .

Аммиак и амины, которые добавляют по ходу процесса после секции риформинга в точке перед последним реактором конверсии, будут накапливаться в секции, и за счет этого в технологическом конденсате будет фиксироваться повышенный уровень аммиака и аминов. Образованный таким образом новый аммиак из секции риформинга непрерывно поступает в секцию конверсии. Образованные амины и остаточный аммиак удаляют только паром из отпарной колонны, который поступает в секцию риформинга.

Проблема возникает при высоком содержании аминов в паре, который подают в секцию риформинга, поскольку это приводит к нагарообразованию в секции риформинга либо в оборудовании для предварительного нагрева, либо в слое катализатора.

Изобретение решает эту проблему путем продувки необходимой части технологического конденсата в точку до отпарной колонны среднего давления, за счет чего до приемлемого уровня снижается количество амина на входе в секцию риформинга.

Продувка может проводиться в отдельной установке, например в отпарной колонне низкого давления, из которой растворенные газы, аммиак и амины могут выбрасываться в виде отходящих газов и использоваться в качестве топлива.

Под низким давлением понимается давление, которое ниже, чем давление на входе в секцию риформинга, например от 0,5 бар и.д. до 20 бар и.д., или от 1,5 бар и.д. до 10 бар и.д., или предпочтительно от 2,0 бар и.д. до 7,0 бар и.д.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения весь пар из отпарной колонны может подаваться по ходу процесса после секции риформинга перед последним реактором конверсии. Накопление аммиака и аминов в секции сдвига в этом случае будет регулироваться расходом потока продувки технологического конденсата.

Таким образом изобретением предусмотрен способ получения синтез-газа, включающий следующие этапы:

а) риформинг исходного углеводородного сырья в секции риформинга с получением синтез-газа, содержащего CH_4 , CO , CO_2 , H_2 и H_2O , а также примеси, содержащие аммиак;

б) конверсию полученного синтез-газа в секции сдвига, включающей один или более последовательных этапов сдвига с получением синтез-газа, прошедшего конверсию;

с) отделение от синтез-газа, прошедшего конверсию, технологического конденсата, образующегося при охлаждении и, при необходимости, промывка синтез-газа, прошедшего конверсию;

д) направление первой части технологического конденсата в отпарную колонну для конденсата, в которой растворенные побочные продукты конверсии, включающие аммиак, метанол и амины, образованные во время конверсии синтез-газа, отгоняют из технологического конденсата при помощи пара с получением потока пара отпарной колонны;

е) добавление потока пара отпарной колонны из отпарной колонны технологического конденсата в исходное углеводородное сырье и/или синтез-газ, полученный по ходу процесса после секции риформинга, перед последним этапом сдвига, причем оставшуюся вторую часть технологического конденсата продувают для отделения от нее растворенных газов, аммиака и аминов перед подачей в упомянутую отпарную колонну с целью снижения количества амина, подаваемого на вход в упомянутую секцию риформинга.

В одном из вариантов осуществления изобретения оставшуюся часть технологического конденсата направляют по линии продувки в отпарную колонну для продувки конденсата.

Количество конденсата отпарной колонны можно установить для удаления всех или части аминов из потока отпарной колонны, который добавляют к исходному углеводородному сырью и/или к синтез-газу на стадии (е). В случае частичного удаления оставшиеся амины могут быть удалены путем подачи приемлемого количества аминов в секцию риформинга через отпарную колонну для конденсата.

В соответствии с вариантом осуществления изобретения, в качестве отпарной колонны для продувки конденсата, как правило, выступает отпарная колонна среднего давления, как уже упоминалось ранее.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления в качестве отпарной колонны для продувки конденсата выступает отпарная колонна низкого давления.

Пар отпарной колонны из отпарной колонны для продувки конденсата конденсируют, и образованные неконденсируемые газы с содержанием аминов преимущественно используют в качестве топлива, например, в секции риформинга, а жидкий конденсат возвращают в верхнюю часть отпарной колонны низкого давления.

Таким образом, в одном из вариантов осуществления изобретения пар из отпарной колонны для продувки газа конденсируют, и неконденсируемые газы используются в качестве топлива.

Отпарной конденсат и отпарной продуваемый конденсат выходят из нижней части отпарной колонны для конденсата и отпарной колонны для продувки конденсата и направляют на водоочистку.

Количество продуваемого конденсата регулируют для удаления всех или части аминов и аммиака, образовавшихся в секции риформинга и сдвига. В случае лишь частичного удаления оставшиеся амины и аммиак могут быть удалены путем подачи приемлемого количества аминов и аммиака в секцию риформинга через пар отпарной колонны из отпарной колонны для конденсата.

Пример

Ссылка приведена на чертеже.

Номера потоков, указанные в таблицах ниже, относятся к ссылочным номерам на чертеже. В табл. 1 показан случай удаления образовавшегося аммиака и аминов путем их конверсии в секции риформинга посредством добавления в эту установку 8,4% отогнанного пара.

В табл. 2 показан случай удаления образовавшегося аммиака и аминов путем их конверсии в секции риформинга посредством добавления в эту установку 8% отогнанного пара.

В обоих случаях в секции сдвига отмечают одинаковые объемы накопления аммиака и аминов. Это накопление может быть уменьшено или полностью устранено путем направления всего отогнанного пара либо в секцию риформинга, либо в секцию продувки технологического конденсата.

Таблица 1

| Поток | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|----------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|---|-----|-----|-----|----|
| Поток тн/ч | 92 | 100 | 168 | 255 | 255 | 125 | 0 | 125 | 95 | 87 | 8 |
| Аммиак кг/г | 0 | 40 | 42 | 482 | 480 | 480 | 0 | 480 | 480 | 440 | 40 |
| Амины кг/ч | 0 | 3 | 0 | 33 | 36 | 36 | 0 | 36 | 36 | 33 | 3 |

Таблица 2

| Поток | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|-----|----|
| Поток тн/ч | 100 | 100 | 168 | 255 | 255 | 125 | 10 | 115 | 87 | 87 | 0 |
| Аммиак кг/г | 0 | 0 | 42 | 480 | 478 | 478 | 40 | 438 | 438 | 438 | 0 |
| Амины кг/ч | 0 | 0 | 0 | 33 | 36 | 36 | 3 | 33 | 33 | 33 | 0 |

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения синтез-газа, включающий следующие этапы:

а) риформинг исходного углеводородного сырья в секции риформинга с получением синтез-газа, содержащего CH_4 , CO , CO_2 , H_2 и H_2O , а также примеси, содержащие аммиак;

б) конверсия полученного синтез-газа в секции сдвига, включающей один или более последовательных этапов сдвига с получением синтез-газа, прошедшего конверсию;

с) отделение от синтез-газа, прошедшего конверсию, технологического конденсата, образующегося при охлаждении;

д) направление первой части технологического конденсата в отпарную колонну для конденсата, в которой растворенные побочные продукты конверсии, включающие аммиак, метанол и амины, образованные во время конверсии синтез-газа, отгоняют из технологического конденсата при помощи пара с получением потока пара отпарной колонны,

е) добавление потока пара отпарной колонны из отпарной колонны технологического конденсата в исходное углеводородное сырье и/или синтез-газ, полученный по ходу процесса после секции риформинга, перед последним этапом сдвига,

причем оставшуюся вторую часть технологического конденсата продувают для отделения от нее растворенных газов, аммиака и аминов перед подачей в упомянутую отпарную колонну с целью снижения количества амина, подаваемого на вход в упомянутую секцию риформинга.

2. Способ по п.1, где этап с) дополнительно включает промывку синтез-газа, прошедшего конверсию, после его охлаждения.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что отпарная колонна для конденсата представляет собой отпарную колонну среднего давления.

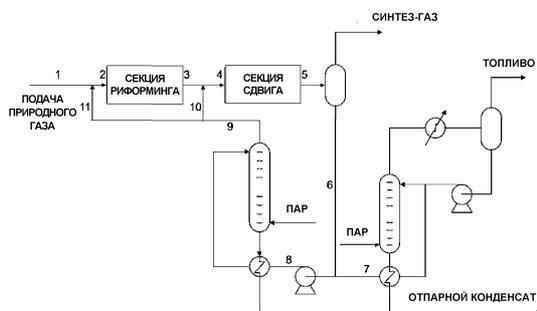
4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что продувку направляют в отпарную колонну для продувки конденсата.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что отпарная колонна для продувки конденсата представляет собой отпарную колонну низкого давления.

6. Способ по п.4 или 5, отличающийся тем, что пар из отпарной колонны для продувки конденсата конденсируют, и неконденсируемые газы используют в качестве топлива.

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что отпарной конденсат с этапа (д) направляют на водоочистку.

8. Способ по любому из пп.4-7, отличающийся тем, что отпарной продуваемым конденсат из отпарной колонны для продувки конденсата направляют на водоочистку.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2