

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 201790105 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2017.05.31

(51) Int. Cl. B01D 53/047 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2015.06.29

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ГАЗООБРАЗНОЙ СМЕСИ

(31) 62/019018; 14175647.8

(32) 2014.06.30; 2014.07.03

(33) US; EP

(86) PCT/EP2015/064699

(87) WO 2016/001139 2016.01.07

(71) Заявитель:

ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ  
МААТСХАППИЙ Б.В. (NL)

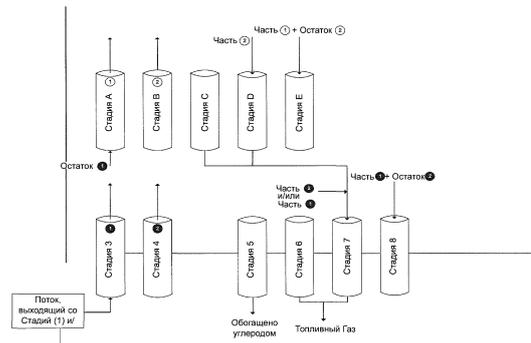
(72) Изобретатель:

Садасиван Виджаякумари Сивакумар  
(US), Котак Параг, Йонкерс Арьян  
Аллерт, Шенк Хуберт Виллем, Дункан  
Жюли Элен Эмонд, Феста Перейра  
Рибейро Эдуардо Хорхе (NL)

(74) Представитель:

Воробьев В.А., Фелицына С.Б. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к способу переработки газообразной смеси, содержащей метан, диоксид углерода, монооксид углерода, водород, азот, аргон и следы олефинов и кислородсодержащих соединений. Метан, диоксид углерода и монооксид углерода и, необязательно, водород могут быть извлечены из газообразной смеси весьма эффективным способом.



201790105 A1

201790105 A1

## СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ГАЗООБРАЗНОЙ СМЕСИ

### **Область техники, к которой относится изобретение**

Настоящее изобретение относится к способу переработки газообразной смеси, содержащей метан, диоксид углерода, монооксид углерода, водород, азот, аргон и следы олефинов и кислородсодержащих соединений. Метан, диоксид углерода и монооксид углерода и, необязательно, водород могут быть извлечены из газообразной смеси весьма эффективным способом.

### **Уровень техники**

Синтез Фишера-Тропша может быть использован для превращения углеводородного сырья в жидкие и/или твёрдые в нормальных условиях (то есть, в условиях 0°C, давление 1 бар) углеводороды. На первой стадии сырье (например, природный газ, попутный газ, шахтный метан, остаточные нефтяные фракции, биомасса и/или уголь) превращается в смесь водорода и монооксида углерода. Эту смесь часто называют синтетический газ или сингаз. Синтетический газ направляется в реактор, где он в присутствии подходящего катализатора при повышенной температуре и давлении превращается в парафиновые соединения в диапазоне от метана до высокомолекулярных соединений, содержащих до 200 атомов углерода или, в некоторых условиях, еще больше. Углеводородные продукты, произведенные в синтезе Фишера-Тропша, разделяются на различные фракции, например жидкий углеводородный поток, содержащий, главным образом, C<sub>5</sub>+ углеводороды, газообразный углеводородный поток, который содержит метан, диоксид углерода, не превращенный монооксид углерода, не превращенный водород и низшие углеводороды. Кроме того, газообразный углеводородный поток может содержать азот и/или аргон, так как сингаз, направляемый в реактор синтеза Фишера-Тропша, может содержать небольшие количества азота и/или аргона.

Поток газообразных углеводородов часто называется отходящим газом синтеза Фишера-Тропша. Отходящий газ синтеза Фишера-Тропша можно рециркулировать в производство сингаза или в реактор синтеза Фишера-Тропша. Иногда низшие углеводороды удаляются до рециркуляции отходящего газа. Низшие углеводороды могут быть удалены путем понижения температуры отходящего газа с последующим разделением газа и жидкости. Однако, при рециркуляции отходящего газа в установку получения сингаза или в реактор синтеза Фишера-Тропша компоненты в отходящем газе, которые не принимают участие в реакции, такие как азот и аргон, заполняют пространство

реактора. Компоненты, которые не принимают участие в синтезе Фишера-Тропша, также называются “инертными”.

Содержание инертных компонентов в реакторе синтеза Фишера-Тропша возрастает с увеличением масштабов рециркуляции отходящего газа синтеза Фишера-Тропша. Обычно рециркуляции подвергается лишь относительно небольшая часть отходящего газа. Одной возможностью является рециркуляция части отходящего газа синтеза Фишера-Тропша в один или несколько реакторов синтеза Фишера-Тропша и/или в установку получения синтетического газа, в то время как другая часть отходящего газа используется в качестве топлива. Недостатком этого приема является то, что только часть атомов углерода углеводородного сырья превращается в желаемые  $C_5+$  углеводороды. Скорость накопления инертных компонентов может быть снижена за счет переработки отходящего газа до его рециркуляции.

Водород является одним из наиболее ценных продуктов. Вместо выделения монооксида углерода можно использовать взаимодействие монооксида углерода в реакции с водяным газом с целью повышения содержания водорода в отходящем газе.

В документе US20110011128 описана установка адсорбции с перепадом давления (PSA), в которой очищенный водород производится с использованием PSA, которая может быть традиционной установкой PSA совместной очистки  $H_2$ . Такая установка может быть использована для обогащенной водородом газообразной смеси, покидающей реактор парового риформинга метана, однако она не подходит для переработки азотсодержащего обедненного водородом отходящего газа синтеза Фишера-Тропша.

В документе US20040077736 упомянут способ, в котором со стадии синтеза углеводородов выводятся жидкая фаза и паровая фаза. На стадии обработки паровой фазы углеводородные продукты, содержащие 3 или больше атомов углерода, могут быть удалены, и затем остаточная паровая фаза может поступать в установку PSA. С использованием установки PSA разделяются, первый, второй и, необязательно, третий газообразные компоненты. Первый газообразный компонент включает в себя монооксид углерода и водород. Второй газообразный компонент включает метан, и необязательный третий газообразный компонент содержит диоксид углерода. Первый газообразный компонент подвергается рециркуляции на стадию синтеза углеводородов. В документе US20040077736 не приведены подробности применяемой установки PSA. Обычное использование стандартной установки PSA может приводить к относительно низкой рекуперации монооксида углерода в первом газообразном компоненте и накоплению азота в реакторе при рециркуляции первого газообразного компонента на стадию синтеза углеводородов.

В документе US20080300326-A1 описан способ применения установки PSA для разделения отходящего газа синтеза Фишера-Тропша. В указанном способе получается по меньшей мере один газообразный поток, содержащий водород, по меньшей мере один газообразный поток, содержащий, главным образом, метан, и по меньшей мере один газообразный поток, содержащий диоксид углерода, азот и/или аргон, и углеводороды, имеющие по меньшей мере два атома углерода. В применяемой установке PSA имеются по меньшей мере три слоя адсорбентов: оксид алюминия, углеродные молекулярные сита или силикаты, активированный уголь и, необязательно, цеолит. Оксид алюминия применяется для удаления воды. Углеродные молекулярные сита или силикаты используются для адсорбции диоксида углерода и частично метана. Активированный уголь применяется для адсорбции метана и частично азота и монооксида углерода. Цеолит может быть использован для адсорбции азота, аргона и монооксида углерода. Поток продуктов из установки PSA, главным образом, содержит водород. Другие газообразные потоки получаются в ходе фазы снижения давления. Способ по документу US20080300326-A1 имеет по меньшей мере следующие недостатки. Азот только частично адсорбируется в установке PSA. Это приводит к накоплению азота в реакторе синтеза Фишера-Тропша, когда водородный поток используется, то есть рециркулируется, в качестве газа-реагента. Кроме того, метановый поток содержит азот и таким образом приводит к накоплению азота в сингазе и, следовательно, в реакторе синтеза Фишера-Тропша, когда метановый поток используется для производства сингаза. Другой недостаток способа US20080300326-A1 заключается в том, что монооксид углерода рециркулируется в реактор синтеза Фишера-Тропша только в ограниченном количестве. Монооксид углерода присутствует в водородном потоке и в метановом потоке.

Существует потребность в эффективном способе рекуперации метана, а также водорода из газообразных смесей, таких как отходящий газ синтеза Фишера-Тропша. Затем метан и водород, совместно или отдельно, можно рециркулировать в одну или несколько установок в технологической линии, такой как синтез Фишера-Тропша или в установку производства метанола. Это дало бы возможность превращать большую часть атомов углерода углеводородного сырья в желательные углеводороды. В некоторых случаях желательно получать дополнительно поток чистого диоксида углерода из газообразной смеси, такой как отходящий газ синтеза Фишера-Тропша, который можно рециркулировать в установку получения синтетического газа или в установку получения метанола.

### Краткое изложение сути изобретения

В настоящем изобретении описан способ рекуперации водорода, метана и необязательно диоксида углерода из газообразной смеси, содержащий метан, диоксид углерода, монооксид углерода, водород, азот, аргон, а также следы олефинов и кислородсодержащих соединений, причем указанный способ включает в себя следующие стадии:

(1) подача указанной газообразной смеси и соответствующего количества водяного пара в реактор (реакторы) превращения водяного газа при высокой, средней или низкой температуре или их комбинацию, чтобы превратить по меньшей мере часть монооксида углерода и воды в водород и диоксид углерода, с образованием выходящего потока;

(2) необязательно, удаление основной части воды из выходящего потока, образовавшегося на стадии 1;

(3) подача выходящего потока со стадии (1) или (2) через колонну, содержащую слой адсорбента, где слой адсорбента содержит оксид алюминия, углеродное молекулярное сито, силикалит, активированный уголь, цеолит или их смеси,

- где на начало указанной подачи слой и колонна предварительно насыщаются и предварительно опрессовываются для получения абсолютного давления в диапазоне от 10 до 80 бар (бар а), предпочтительно от 20 до 70 бар а, газообразным водородом, предпочтительно содержащим от 80 до 99,9 % об. водорода, или смесью водорода, азота и/или аргона, и

- выпуск второго выходящего потока с другого конца указанного слоя, и;

- продолжение указанной подачи и указанного выпуска до тех пор, пока фронт газа, содержащего монооксид углерода, не достигнет по меньшей мере 45% от длины слоя, предпочтительно по меньшей мере 50%, более предпочтительно по меньшей мере 60%, и не достигнет самое большее 80% длины слоя, предпочтительно самое большее 70%, в расчете от конца слоя, в который поступает выходящий поток; и

(4) прекращение подачи выходящего потока и снижение давления в колонне и в слое приблизительно на 5 – 25 бар а; и

(5) дальнейшее снижение давления в колонне и в слое адсорбента до значения в диапазоне от 5 до 25 бар а, чтобы получить четвертый выходящий поток;

(6) дальнейшее снижение давления в колонне и в слое адсорбента до значения в диапазоне от 1 до 5 бар а; и

(7) продувка колонны и слоя адсорбента путем подачи смеси водорода, азота и/или аргона через колонну и слой адсорбента,

– причем колонна и слой находятся под давлением в диапазоне от 1 до 5 бар а; и (8) в колонне и слое адсорбента создается давление в диапазоне от 15 до 75 бар а, предпочтительно от 25 до 65 бар а, более предпочтительно от 30 до 55 бар а, путем подачи смеси водорода, азота и/или аргона.

Преимущество настоящего изобретения заключается в том, что на стадии 5 может быть получен выходящий поток, который представляет собой обогащенный углеродом газ или газообразную смесь. Этот выходящий поток (четвертый выходящий поток) обычно содержит метан и/или диоксид углерода и в основном не содержит инертных компонентов. Этот газ может быть получен при повышенном давлении. Когда газ, содержащий метан и/или диоксид углерода, извлекается при повышенном давлении, его можно подавать в установку производства сингаза с минимальной потребностью в повторной компрессии. Накопление инертных компонентов будет незначительным (или оно отсутствует) благодаря тому, что извлеченный поток, обогащенный углеродом, в основном не содержит инертных компонентов.

Способ по настоящему изобретению обеспечивает превращение атомов углерода углеводородного сырья в желательные углеводороды C<sub>5</sub><sup>+</sup>.

Преимущество настоящего изобретения заключается в том, что поток, обогащенный углеродом, можно подавать в установку синтеза метанола для корректировки стехиометрического соотношения для образования метанола (также называется «модуль М»), так как этот поток содержит небольшую концентрацию инертных компонентов.

Преимуществом настоящего изобретения является производство водорода.

Способ по настоящему изобретению обеспечивает повышенную степень превращения атомов углерода в углеводородном сырье в желательные углеводороды C<sub>5</sub><sup>+</sup>.

Настоящее изобретение дополнительно иллюстрируется прилагаемыми чертежами.

### **Краткое описание чертежей**

На фиг. 1 показан общий вид технологических стадий предпочтительного способа согласно изобретению.

На фиг. 2 показан вариант осуществления системы согласно настоящему изобретению.

На фиг. 3 показан вариант осуществления системы согласно настоящему изобретению.

### Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение относится к переработке отходящего газа, полученного или непосредственно в производстве синтетического газа, например в газогенераторе, или из реактора синтеза Фишера-Тропша для того, чтобы превратить большую часть атомов углерода углеводородного сырья в желательные углеводороды  $C_5+$ . Отходящий газ синтеза Фишера-Тропша, при его удалении из реактора синтеза Фишера-Тропша, обычно находится при температуре в диапазоне от 40 до 100°C, предпочтительно в диапазоне от 50 до 70°C и под давлением от 20 до 80 бар, предпочтительно в диапазоне от 50 до 70 бар.

Отходящий газ синтеза Фишера-Тропша обычно получается в процессе синтеза углеводородов Фишера-Тропша, который включает в себя стадии:

i) превращения (предпочтительно газообразного) углеводородного сырья с целью получения синтетического газа (сингаз);

ii) каталитического превращения синтетического газа, полученного на стадии i), с использованием катализатора синтеза Фишера-Тропша в продукт синтеза Фишера-Тропша; и

iii) разделения продукта стадии ii) синтеза Фишера-Тропша на по меньшей мере один поток углеводородного продукта и отходящий газ синтеза Фишера-Тропша.

Предпочтительно способы получения сингаза включают в себя паровой риформинг природного газа или жидких углеводородов и газификацию угля. Некоторые способы превращения (газообразного) углеводородного сырья в сингаз включают адиабатический окислительный риформинг, автотермический риформинг и парциальное окисление. Предпочтительно углеводородное сырье превращается в сингаз путем парциального окисления при повышенных температуре и давлении с использованием кислородсодержащего газа. Парциальное окисление может быть осуществлено в соответствии с различными разработанными способами. Могут быть использованы каталитические, а также некаталитические процессы. Указанные способы включают процесс газификации фирмы Shell. Подробное обсуждение этого процесса можно найти в журнале Oil and Gas Journal, 6 сентября, 1971, с. 86-90.

Для синтеза Фишера-Тропша соотношение  $H_2/CO$  в сингазе целесообразно поддерживается между 1,5 и 2,3, предпочтительно между 1,8 и 2,1. Катализаторы, применяемые для каталитического превращения смеси, содержащей водород и монооксид углерода, в углеводороды, известны из уровня техники, и обычно они называются «катализаторы синтеза Фишера-Тропша». Предпочтительно катализаторы, применяемые в способе синтеза Фишера-Тропша содержат кобальт в качестве каталитически активного компонента. Предпочтительно каталитически активный компонент наносят на пористый

носитель, например диоксид кремния или диоксид титана. При желании, катализатор синтеза Фишера-Тропша также может содержать один или несколько металлов или оксидов металлов в качестве промоторов. Обычно каталитическое превращение может быть осуществлено при температуре в диапазоне от 150 до 350°C, предпочтительно от 180 до 270°C. Типичное общее давление в процессе каталитического превращения находится в диапазоне от 1 до 200 бар а, более предпочтительно от 10 до 70 бар а.

Обычно поток углеводородных продуктов синтеза Фишера-Тропша отделяется от отходящего газа синтеза Фишера-Тропша с помощью газожидкостного сепаратора.

Отходящий газ синтеза Фишера-Тропша может содержать газообразные углеводороды, азот, аргон, метан, не превращенный монооксид углерода, диоксид углерода, не превращенный водород и воду. Предпочтительно газообразные углеводороды представляют собой C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> углеводороды, предпочтительно C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> углеводороды, более предпочтительно C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> углеводороды. Эти углеводороды или их смеси являются газообразными при температуре от 5 до 30°C (1 бар), особенно при 20°C (1 бар). Кроме того, могут присутствовать кислородсодержащие соединения, например метанол, диметиловый эфир.

Отходящий газ синтеза Фишера-Тропша может содержать 10-40 % об. водорода, предпочтительно 15-35 % об. водорода, 20-65 % об. CO, предпочтительно 30-55 % об. CO, 10-50 % об. CO<sub>2</sub>, предпочтительно 15-45 % об. CO<sub>2</sub>, 1-55 % об. N<sub>2</sub>, предпочтительно 2-50 % об. N<sub>2</sub> и 0,1-55 % об. аргона, предпочтительно от 0,1 до 45 % об. аргона в расчете на общий объем сухой газообразной смеси, предпочтительно 10-40 % об. водорода, предпочтительно 15-35 % об. водорода, 20-65 % об. CO, предпочтительно 30-55 % об. CO, 10-50 % об. CO<sub>2</sub>, предпочтительно 15-45 % об. CO<sub>2</sub>, 10-55 % об. N<sub>2</sub>, предпочтительно 15-50 % об. N<sub>2</sub> и 1-45 % об. аргона в расчете на общий объем сухой газообразной смеси. В зависимости от сырьевого сингаза и условий синтеза Фишера-Тропша состав отходящего газа синтеза Фишера-Тропша может изменяться. Очевидно, что общий объем газообразной смеси составляет 100 % об.

В способе превращения газа в метанол (GTM) природный газ, уголь и т.п. превращаются в синтетический газ. Синтетический газ можно получать таким же образом, как описано ранее для синтеза Фишера-Тропша. Однако синтетический газ также может быть получен с использованием реактора парового риформинга метана (SMR) и/или аппарата автотермического риформинга (ATR). Сингаз, если требуется, после очистки превращается в метанол в процессе синтеза метанола. Образование метанола определяется модулем (M), причем стехиометрическое соотношение определяется как отношение (H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>)/(CO+CO<sub>2</sub>) и обычно устанавливается равным 2. В зависимости от способа получения

синтетического газа, могут быть получены различные значения модуля. Водород или поток, обогащенный углеродом, могут быть использованы для регулировки указанного стехиометрического соотношения, которое соответствует синтезу метанола. Последним блоком установки производства метанола является очистка метанола.

В настоящем изобретении разработан способ рекуперации водорода, метана и, необязательно, диоксида углерода из газообразной смеси, содержащей метан, диоксид углерода, монооксид углерода, водород, азот, аргон и следы олефинов и кислородсодержащих соединений, причем указанный способ включает в себя следующие стадии:

(1) подача указанной газообразной смеси и соответствующего количества пара в реактор (реакторы) превращения водяного газа при высокой, средней или низкой температуре или их комбинации для превращения по меньшей мере части монооксида углерода и воды в водород и диоксид углерода, чтобы получить выходящий поток;

(2) необязательное удаление основной части воды из выходящего потока, полученного на стадии 1;

(3) подача потока, выходящего со стадий (1) или (2), через колонну, содержащую слой адсорбента, содержащий оксид алюминия, углеродное молекулярное сито, силикалит, активированный уголь, цеолит или их смеси,

- где на начало указанной подачи слой и колонна предварительно насыщаются и предварительно опрессовываются с получением абсолютного давления в диапазоне от 10 до 80 бар а, предпочтительно от 20 до 70 бар а, газообразным водородом, предпочтительно содержащим от 80 до 99,9 объемных % водорода, или смесью водорода, азота и/или аргона, и

- выпуск второго выходящего потока с другого конца указанного слоя, и;

- продолжение указанной подачи и указанного выпуска до тех пор, пока фронт газа, содержащего монооксид углерода, не достигнет по меньшей мере 45% длины слоя, предпочтительно по меньшей мере 50%, более предпочтительно по меньшей мере 60%, и достигнет самое большее 80% длины слоя, предпочтительно самое большее 70%, в расчете от конца слоя, в который поступает выходящий поток; и

(4) прекращение подачи выходящего потока и снижение давления в колонне и в слое приблизительно на 5 – 25 бар а; и

(5) дальнейшее снижение давления в колонне и в слое адсорбента до значения в диапазоне от 5 до 25 бар а, чтобы получить четвертый выходящий поток;

(6) дальнейшее снижение давления в колонне и в слое адсорбента до значения в диапазоне от 1 до 5 бар а; и

(7) продувка колонны и слоя адсорбента путем подачи смеси водорода, азота и/или аргона через колонну и слой адсорбента,

- причем колонна и слой находятся под давлением в диапазоне от 1 до 5 бар а; и

(8) колонна и слой адсорбента опрессовываются с получением давления в диапазоне от 15 до 75 бар а, предпочтительно от 25 до 65 бар а, более предпочтительно от 30 до 55 бар а путем подачи смеси водорода, азота и/или аргона.

Одно преимущество настоящего изобретения заключается в том, что способ удобен для получения обогащенного углеродом потока, содержащего метан и, необязательно, диоксид углерода, из газообразной смеси, содержащей метан, диоксид углерода, монооксид углерода, водород, азот, аргон и следы олефинов и кислородсодержащих соединений, такой как отходящий газ синтеза Фишера-Тропша. Указанный поток, обогащенный углеродом, извлекается при повышенном давлении и может подаваться в реактор синтеза Фишера-Тропша, в установку производства сингаза или в технологическую линию метанола с минимальной повторной компрессией.

Кроме того, способ является удобным и эффективным способом для извлечения не превращенного водорода из отходящего газа. Извлеченный водород можно рециркулировать в реактор синтеза Фишера-Тропша, в технологическую линию метанола или в другую установку (установки) переработки.

При использовании в технологической линии синтеза Фишера-Тропша способ по настоящему изобретению дает возможность превращать большую часть атомов углерода углеводородного сырья в желательные углеводороды  $C_5+$ . Это достигается путем рециркуляции обогащенного углеродом потока, полученного согласно настоящему изобретению, в сырьевой поток установки получения сингаза.

Предпочтительно газообразная смесь содержит 1-50 % об. метана, 10-40 % об. диоксида углерода, 20-65 % об. монооксида углерода, 10-80 % об. водорода и 1-55 % об. азота, предпочтительно от 10 до 55 % об. азота, 0,1-55 % об. аргона и, необязательно, следовые количества олефинов и кислородсодержащих соединений в расчете на общий объем сухой газообразной смеси, предпочтительно указанная газообразная смесь представляет собой газообразный продукт синтеза Фишера-Тропша (называемый отходящим газом синтеза Фишера-Тропша) и/или другой установки для проведения синтеза.

Отходящий газ синтеза Фишера-Тропша обычно получается в процессе Фишера-Тропша синтеза углеводов, который включает стадии:

i) превращение (газообразного) углеводородного сырья, чтобы получить синтетический газ (сингаз);

ii) каталитическое превращение синтетического газа, полученного на стадии i), в продукт синтеза Фишера-Тропша с использованием катализатора Фишера-Тропша; и

iii) разделение продукта синтеза Фишера-Тропша на стадии ii) на по меньшей мере один поток углеводородного продукта и отходящий газ синтеза Фишера-Тропша.

Отходящий газ, полученный на стадии iii), может содержать газообразные углеводороды, азот, аргон, метан, не превращенный монооксид углерода, диоксид углерода, не превращенный водород и воду. Соответственно, газообразные углеводороды представляют собой C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> углеводороды, предпочтительно C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> углеводороды, более предпочтительно C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> углеводороды. Эти углеводороды или их смеси являются газообразными при температуре 5-30°C (1 бар), особенно при 20°C (1 бар). Кроме того, могут присутствовать кислородсодержащие соединения, например метанол, диметиловый эфир. Предпочтительно газообразная смесь содержит менее 10 % об., более предпочтительно менее 5 % об. углеводородов, имеющих 6 или более атомов углерода. Более предпочтительно газообразная смесь содержит менее 10 % об., более предпочтительно менее 5 % об. углеводородов, имеющих 5 или более атомов углерода. Еще более предпочтительно газообразная смесь содержит менее 10 % об., более предпочтительно менее 5 % об. углеводородов, имеющих 4 или более атомов углерода. В одном варианте осуществления углеводороды, имеющие 3 или более атомов углерода, удаляются из отходящего газа синтеза Фишера-Тропша, например с использованием скруббера, до обработки газа способом по настоящему изобретению. В предпочтительном варианте осуществления этан присутствует в количестве менее 5 % мас., более предпочтительно менее 2 % мас. и еще более предпочтительно менее 1 % мас. в расчете на общую массу газообразной смеси.

Указанную газообразную смесь и соответствующее количество пара пропускают через один или несколько реакторов превращения водяного газа при высокой, средней или низкой температуре или их комбинации для превращения по меньшей мере части монооксида углерода и воды в водород и диоксид углерода с получением выходящего потока. В случае необходимости основная часть воды может быть удалена из полученного выходящего потока.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения выходящий поток, полученный на стадии 1 и/или 2, содержит:

- 0,1-40 % об. метана;
- 0,1-55 % об. и предпочтительно 0,1-50 % об. диоксида углерода;
- 0,1-40 % об. монооксида углерода;
- 15-95 % об. водорода;

- 0,1-55 % об. азота;
- 0,1-55 % об. аргона;

и, необязательно, следовые количества олефинов и кислородсодержащих соединений в расчете на общий объем сухой газообразной смеси.

В предпочтительном варианте настоящего изобретения осуществляются повторяющиеся циклы стадий (3)-(8). Выходящий поток из одной стадии может быть использован как сырьевой газ на другой стадии; это особенно выгодно, когда осуществляются повторяющиеся циклы стадий (3)-(8).

Способ может быть осуществлен с использованием единственной колонны, содержащей слой адсорбента. Предпочтительно используются несколько колонн, которые содержат слой адсорбента. При использовании более, чем одной колонны, эти колонны предпочтительно соединяются параллельно. Предпочтительно повторяющиеся циклы стадий (3)-(8) осуществляются в каждой колонне. В предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере одна колонна вовлекается в одну стадию цикла, в то время как другая колонна вовлекается в другую стадию цикла. Продукт из одной колонны может быть использован в другой колонне, например для продувки, повышения давления или промывки. В одном варианте осуществления по меньшей мере две колонны, содержащие слой адсорбента, предпочтительно по меньшей мере шесть колонн, содержащих слой адсорбента, вовлекаются в повторяющиеся циклы стадий (3) - (8). Предпочтительно самое большее 21, более предпочтительно самое большее 16, и более предпочтительно самое большее 10 колонн, содержащих слой адсорбента, вовлекаются в повторяющиеся циклы стадий (3)-(8).

Для стадий (3)-(8) колонна, содержащая слой адсорбента, может быть выполнена из металла, предпочтительно нержавеющей стали. Слой адсорбента для стадий (3)-(8) содержит оксид алюминия, углеродное молекулярное сито, силикалит, активированный уголь, цеолит или их смеси. Предпочтительно слой адсорбента содержит активированный уголь и/или цеолит. В другом предпочтительном варианте осуществления слой адсорбента содержит активированный уголь и/или силикалит. Когда используется оксид алюминия, то он предпочтительно комбинируется с углеродным молекулярным ситом, активированным углем, силикалитом и/или цеолитом. В случае использования цеолита, например, им может быть цеолит ZSM-5A и/или ZSM-13 X. В случае использования силикалита, предпочтительно применяется силикалит с высоким молярным отношением диоксида кремния к оксиду алюминия (SAR). Активированный уголь, силикалит и цеолит слабо адсорбируют азот и водород, но в значительной мере адсорбируют монооксид углерода, метан и диоксид углерода. Активированный уголь, силикалит и цеолит

являются предпочтительными адсорбентами для метана и диоксида углерода по сравнению с монооксидом углерода.

Слой адсорбента и колонна предпочтительно предварительно насыщаются и предварительно опрессовываются с использованием водорода или смеси водорода, азота и/или аргона в начале подачи выходящего потока на стадии (3). В слое и колонне можно создавать давление чистым водородом. Предпочтительно чистый водород содержит более 80 % об., предпочтительно более 95 объем. %, и более предпочтительно более 99,9 % об. водорода. В слое и колонне можно создать давление смесью водорода, азота и/или аргона. Предпочтительно смесь водорода, азота и/или аргона содержит водород в диапазоне между 60 и 95 % об., и азот и/или аргон в диапазоне между 5 до 40 % об. Предпочтительно смесь водорода, азота и/или аргона содержит менее 10 % об., более предпочтительно менее 5 % об., еще более предпочтительно менее 1 % об. газов, отличающихся от водорода, азота и/или аргона. Например, в слое и колонне можно создать давление с использованием газообразного продукта стадии (3) предшествующего цикла, содержащего водород, азот и/или аргон.

На стадии (3) выходящий поток, полученный на стадии (1) и/или (2), поступает на один конец слоя адсорбента, а второй выходящий поток отбирается с другого конца слоя адсорбента. Слой адсорбента может адсорбировать метан и другие углеводороды, диоксид углерода, азот и монооксид углерода. Выходящий поток, полученный на стадии 3, главным образом, будет содержать водород, азот и/или аргон. Часть указанного выходящего потока может быть использована для повышения давление в колонне и поглощающем слое в начале цикла или на стадии (8). Другая часть указанного выходящего потока может быть использована на стадии продувки (7). Давление выходящего потока газа может быть почти таким же, как давление в колонне и слое адсорбента, и таким образом, будет находиться в диапазоне от 10 до 80 бар а, предпочтительно 20 до 70 бар а.

Подача выходящего потока и выпуск второго выходящего потока продолжают до тех пор, пока фронт газа, содержащего монооксид углерода, не достигнет по меньшей мере 45% длины слоя, предпочтительно по меньшей мере 50%, более предпочтительно по меньшей мере 60%, и пока не достигнет самое большее 80% длины слоя, предпочтительно самое большее 70% в расчете от конца слоя, в который подается газообразная смесь. В предпочтительном варианте осуществления подача и выпуск газа прекращаются, когда адсорбционная способность слоя адсорбента в отношении монооксида углерода снизится на 50% - 80%, предпочтительно на 60% - 70% от адсорбционной способности в отношении монооксида углерода в начале процесса подачи выходящего потока.

Продвижение газа, содержащего монооксид углерода, через слой можно контролировать, например, путем анализа проб газа из второго выходящего потока и/или проб газа из колонны и слоя адсорбента. Продвижение газа, содержащего монооксид углерода, через слой можно дополнительно или альтернативно контролировать путем определения температуры по длине слоя, например с использованием термопар, расположенных по длине слоя. На фронте потока газа, содержащего монооксид углерода, температура увеличена по сравнению с той частью слоя, до которой еще не дошел газ, содержащий монооксид углерода. На фронте потока газа, содержащего монооксид углерода, температура также увеличена и по сравнению с частью слоя, в которой монооксид углерода уже адсорбировался.

В одном варианте осуществления способа по изобретению в качестве газообразной смеси на стадии (1) используется необязательно очищенный промывкой отходящий газ синтеза Фишера-Тропша или необязательно очищенный промывкой сингаз, и по меньшей мере часть четвертого выходящего потока поступает в качестве сырьевого или рециркулирующего потока в установку производства сингаза. Предпочтительно установка производства сингаза является частью технологической линии синтеза Фишера-Тропша или процесса производства метанола из газа или другой технологической линии, в которой получается или производится сингаз.

В одном варианте осуществления необязательно очищенный промывкой отходящий газ синтеза Фишера-Тропша из первого реактора синтеза Фишера-Тропша используется на стадии (1), и по меньшей мере часть выходящего потока со стадии (3) поступает как сырьевой поток во второй реактор синтеза Фишера-Тропша.

В одном варианте осуществления по меньшей мере часть выходящего потока стадии (3) (второй выходящий поток) поступает в качестве рециркулирующего потока в реактор синтеза Фишера-Тропша, в котором получается отходящий газ, и по меньшей мере часть потока, выходящего со стадии (3), поступает как сырьевой поток во второй реактор синтеза Фишера-Тропша.

На стадии (4) прекращение подачи выходящего потока осуществляется путем остановки потока газа в колонну, содержащую слой адсорбента. Когда подача и выпуск газа останавливаются, в колонне, содержащей слой адсорбента, может оставаться некоторое количество водорода, азота и/или аргона. При прекращении подачи выходящего потока давление в колонне и в слое адсорбента снижается приблизительно на 5 - 25 бар а. Такое снижение давления в колонне и слое адсорбента является достаточным, чтобы обеспечить выпуск большей части выходящего потока, который содержит водород, азот и/или аргон, на таком же конце слоя, из которого на стадии (3) выходит второй

выходящий поток.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения между стадиями (4) и (5) способ включает следующие стадии:

- продувка колонны и слоя адсорбента путем подачи обогащенного углеродом газообразного потока, предпочтительно обработанного природного газа и/или четвертого выходящего потока, содержащего метан и, необязательно, диоксид углерода, в колонну и слой адсорбента,

- причем колонна и слой находятся под давлением в диапазоне от 5 до 75 бар а, предпочтительно от 25 до 65 бар а, более предпочтительно от 30 до 55 бар а, и

- выпуск пятого выходящего потока с другого конца указанного слоя, и

- продолжение указанной подачи и указанного выпуска до тех пор, пока по меньшей мере 60% инертных компонентов, таких как азот и/или аргон, которые находились в слое в начале этой стадии продувки, не выйдут с другого конца указанного слоя.

В одном варианте осуществления по меньшей мере часть четвертого выходящего потока поступает в качестве сырья в установку получения синтетического газа и предпочтительно как часть технологической линии синтеза Фишера-Тропша или установки производства метанола, или где проводятся стадии от (А) до (Е) и по меньшей мере часть четвертого выходящего потока поступает, как сырье или как рециркулирующий газ, в установку получения синтетического газа, являющуюся частью технологической линии синтеза Фишера-Тропша или установки производства метанола, и/или по меньшей мере часть выходящего потока со стадии (А) отправляется отдельно в качестве сырья синтеза Фишера-Тропша, установки производства метанола или другой технологической установки (установок).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения поток, обогащенный углеродом, поступает в колонну, содержащую слой адсорбента. Газ поступает в такой же конец слоя, на который на стадии (3) поступает поток, выходящий со стадии (1) и/или (2).

Термин инертные компоненты используется для обозначения соединений, которые не обладают химической активностью. Для настоящего изобретения инертные компоненты включают азот и аргон.

Например, поток, обогащенный углеродом, может быть чистым метаном, смесью, содержащей метан, и/или монооксид углерода, и/или диоксид углерода, и/или очищенный природный газ. Очищенный природный газ представляет собой природный газ, из которого удалены загрязнения, такие как вода и сера. Например, очищенный газ, содержащий по меньшей мере 70 % об. метана, предпочтительно по меньшей мере 90 %

об. метана, может иметь такой же состав, как углеводородное сырье, которое превращается в сингаз.

Обогащенный углеродом газ может быть четвертым выходящим потоком со стадии (5) или может содержать такой поток. Поэтому в слой и колонну можно подавать метан и, необязательно, газ, содержащий диоксид углерода, со стадии (5) предшествующего цикла. В этом случае давление метанового продукта и, необязательно, газа, содержащего диоксид углерода, со стадии (5) предшествующего цикла может быть повышено перед его использованием в качестве подаваемого газа в этом варианте осуществления, но в этом, возможно, не будет необходимости, так как газ, полученный со стадии (5), может находиться под достаточно высоким давлением, когда он покидает колонну.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения между стадиями (4) и (5) подается газ, содержащий по меньшей мере 95 % об. диоксида углерода, предпочтительно газ, содержащий по меньшей мере 99 % об. диоксида углерода, в колонну, содержащую слой адсорбента. Газ, содержащий по меньшей мере 95 % об. диоксида углерода, может быть получен из места, где хранится диоксид углерода, например из места улавливания и захоронения углерода (CCS). В одном варианте осуществления способа газ, содержащий, по меньшей мере 95 % об. диоксида углерода, может быть получен на стадии рекуперации CO<sub>2</sub> выше по технологическому потоку от установки адсорбции со скачком давления. Дополнительно или альтернативно, подаваемый в колонну газ, содержащий по меньшей мере 95 % об. диоксида углерода, может полностью или частично представлять собой выходящий поток со стадии (6) предшествующего цикла. В этом случае давление потока, выходящего со стадии (6), может быть повышено перед его использованием в качестве продувочного газа в этом варианте осуществления.

При продувке пятый выходящий поток выводится с другого конца слоя адсорбента. Слой адсорбента будет адсорбировать еще больше метана при подаче газа, содержащего метан, или еще больше диоксида углерода при подаче газа, содержащего диоксид углерода. Пятый выходящий поток может содержать инертные компоненты, такие как азот и/или аргон, а также монооксид углерода. Предпочтительно выходящий поток содержит по меньшей мере 50 % об., предпочтительно по меньшей мере 80 % об., более предпочтительно по меньшей мере 90 % об., еще более предпочтительно по меньшей мере 95 % об., еще более предпочтительно по меньшей мере 99 % об. азота, монооксида углерода и/или аргона в расчете на общий объем выходящего потока. Давление выходящего потока газа может быть почти таким же, как давление в колонне и в слое адсорбента, и, таким образом, будет находиться в диапазоне от 5 до 75 бар а, предпочтительно от 25 до 65 бар а, более предпочтительно от 30 до 55 бар а. Полученный

продукт - азот, аргон и монооксид углерода - может быть использован в качестве топливного газа с низкой теплотворностью.

Подача газа, обогащенного углеродом, такого как газ, обогащенный углеродом или газ, содержащий диоксид углерода, и выпуск пятого выходящего потока продолжают до тех пор, пока по меньшей мере 60%, предпочтительно по меньшей мере 70%, более предпочтительно по меньшей мере 80%, еще более предпочтительно по меньшей мере 90%, еще более предпочтительно по меньшей мере 95% инертных компонентов, таких как азот и/или аргон, которые находятся в слое адсорбента в начале указанной стадии продувки, не будут выпущены с другого конца слоя. Метан и/или диоксид углерода в сырье будут замещать инертные компоненты в слое адсорбента. В одном варианте осуществления метан и/или диоксид углерода поступают в колонну, причем подача и выпуск прекращаются при приближении момента прорыва метана и/или диоксида углерода. Таким образом, в этом варианте осуществления метан и/или диоксид углерода подаются до тех пор, пока адсорбционная способность слоя адсорбента в отношении метана и/или диоксида углерода не станет нулевой или практически ничтожной.

Продвижение газа, обогащенного углеродом, через слой можно контролировать, например, путем анализа проб газа из пятого выходящего потока и/или проб газа из колонны и слоя адсорбента. Продвижение метана и/или газа, содержащего диоксид углерода, через слой можно дополнительно или альтернативно контролировать путем определения температуры по длине слоя, например с использованием термопар, расположенных по длине слоя. На фронте потока метана и/или газа, содержащего диоксид углерода, температура увеличена по сравнению с той частью слоя, до которой еще не дошел метан и/или газ, содержащий диоксид углерода. На фронте потока газа, содержащего метан, температура также увеличена и по сравнению с той частью слоя, в которой метан и/или диоксид углерода уже вытеснили инертные компоненты в слое адсорбента.

Подача газообразного обогащенного углеродом потока или газа, содержащего по меньшей мере 95 % об. диоксида углерода, и выпуск пятого выходящего потока продолжают до тех пор, пока не будет достигнут определенный предельный состав газа, выводимого с другого конца указанного слоя. Целью этой операции является извлечение инертных компонентов, таких как азот и/или аргон, которые присутствуют в выходящем потоке, поступающем на стадию (3).

Скорость подачи сырья может быть относительно небольшой. Для этого варианта осуществления отношение продувки к подаче сырья может составлять, например, приблизительно от 0,01 до 0,5.

Одним способом контроля количества азота и/или аргона в пятом выходящем потоке, полученном в этом варианте осуществления, является определение количества азота и/или аргона в выходящем потоке, поступающем на стадию (3) и определение количества азота и/или аргона, которое выпускается как пятый выходящий поток. Подача и выпуск продолжают до тех пор, пока с другого конца указанного слоя не будет выпущено определенное предварительно заданное количество азота и/или аргона, присутствующих в начале указанной стадии продувки. Указанное определенное количество будет зависеть от технологических требований, используемых в синтезе Фишера-Тропша.

На стадии (5) прекращается подача газообразного обогащенного углеродом потока или газа, содержащего диоксид углерода. Давление в колонне и слое адсорбента снижается до значения в диапазоне от 5 до 25 бар а. В ходе стадии (5) смесь метана, диоксида углерода и необязательно монооксида углерода покидает колонну и слой в том же самом месте, где выходящий поток направляется на стадию (3).

Газ, содержащий метан, диоксид углерода и, необязательно, монооксид углерода, выпускаемый на стадии (5), может иметь промежуточное давление. Когда газ, содержащий метан, диоксид углерода и, необязательно, монооксид углерода, извлекается при промежуточном давлении, его можно подавать в газогенератор или реактор риформинга, например в автотермический реактор риформинга, без проведения стадии повышения давления. Газогенератор или реактор риформинга могут быть частью технологической линии производства сингаза, например в технологической линии синтеза Фишера-Тропша или в технологической линии превращения газа в метанол.

В случае применения способа согласно настоящему изобретению в технологической линии синтеза Фишера-Тропша, этот способ обеспечивает возможность превращения большей части атомов углерода в углеводородном сырье в желательные углеводороды  $C_5+$ .

Поток, выходящий со стадии (5), можно подавать в газогенератор или в реактор ATR. Газификацию можно проводить путем частичного окисления, например в соответствии с процессом газификации фирмы Shell (SGP) за счет парциального окисления с использованием чистого кислорода. Парциальное окисление с использованием чистого кислорода может быть осуществлено при температуре от 1100 до 1700°C. Предпочтительно парциальное окисление с использованием чистого кислорода осуществляют при 1300 - 1500°C и давлении до 70 бар. Газификация может быть осуществлена путем парциального окисления, как описано в документе WO9603345A1, с использованием кольцевой горелки и чистого кислорода (99,5%) и, необязательно,

диоксида углерода в качестве газообразного замедлителя, и в отсутствии катализатора. Дополнительные примеры описаны в документе WO2008006787A2. В процессе, описанном в WO2008006787A2, парциальное окисление сырья, содержащего метан, осуществляется с использованием горелки с множеством отверстий, снабженной устройством отдельных каналов, в которых газообразный углеводород при повышенной температуре проходит через канал горелки, окисляющий газ проходит через отдельные каналы горелки, причем канал для газообразного углеводородного сырья и канал для окисляющего газа отделены каналом, через который проходит вторичный газ, где вторичный газ содержит водород, монооксид углерода и/или углеводород.

Поток, выходящий на стадии (5), может подаваться в реактор риформинга. Риформинг может быть осуществлен с использованием процесса риформинга, предпочтительно с использованием процесса парового риформинга. Более предпочтительно используются процесс парового риформинга метана (SMR), процесс адиабатического парового риформинга (ASR), процесс пламенного парового риформинга, или процесс автотермического парового риформинга (ATR) или их комбинация. Наиболее предпочтительно используется процесс автотермического парового риформинга (ATR). Еще более предпочтительно используется процесс ATR, в который включен риформинг нагретого газа (GHR). Реакторы ATR и GHR могут быть соединены различным образом; предпочтительной является конфигурация, в которой сырьевой газ последовательно проходит через GHR и ATR. Поэтому поток, выходящий на стадии (5), наиболее предпочтительно направляется в ATR, еще более предпочтительно в реакторы GHR и ATR, которые расположены последовательно.

В одном варианте осуществления способа по настоящему изобретению по меньшей мере часть потока, выходящего со стадии (5), направляется как рециркулирующий поток в газогенератор или используется в качестве топливного газа с высокой теплотворностью. топливного газа с высокой теплотворностью.

В другом варианте осуществления способа настоящего изобретения по меньшей мере часть выходящего потока со стадии (5) направляется как рециркулирующий поток в реактор риформинга или в SMR, или в ASR, или в ATR, или в GHR и ATR, или в SMR и ATR, которые расположены последовательно, или в качестве топливного газа с высокой теплотворностью.

В одном варианте осуществления, в котором осуществляется стадия продувки между стадиями (4) и (5), выходящий поток со стадии (5) может быть использован как часть или как весь газ продувки.

На стадии (6) давление в колонне и слое адсорбента дополнительно снижается до

значения в диапазоне от 1 до 5 бар а. В ходе стадии (6) смесь метана, диоксида углерода и других оставшихся углеродсодержащих соединений покидает колонну и слой из того же конца, в котором на стадии (3) выходящий поток поступает в колонну и слой. Эта смесь может быть отправлена в резервуар топливного газа.

На стадии (7) колонну и слой адсорбента продувают путем подачи смеси водорода, азота и/или аргона через колонну и слой адсорбента. Смесь водорода, азота и/или аргона поступает в тот же самый конец колонны и слоя, из которого выпускают второй выходящий поток на стадии (3). В ходе стадии (7) остаточный метан, диоксид углерода и другие углеродсодержащие соединения покидают колонну и слой из того же конца, в который выходящий на стадии (3) поток поступал в колонну и слой.

В предпочтительном варианте осуществления смесь водорода, азота и/или аргона, использованная на стадии (7), является частью второго выходящего потока со стадии (3), и, кроме того, необязательно может содержать часть выходящего потока со стадии (4).

В предпочтительном варианте осуществления смесь водорода, азота и/или аргона, использованная на стадии (7), является частью выходящего потока со стадии (C) и/или стадии (D).

В предпочтительном варианте осуществления смесь водорода, азота и/или аргона, использованная на стадии (7), является частью выходящего потока со стадии (4) и частью выходящего потока со стадии (C) и/или стадии (D). Кроме того, необязательно смесь может содержать часть выходящего потока со стадии (3), который также называется вторым выходящим потоком.

Поступающий в колонну и слой газообразный поток продувает слой от метана, диоксида углерода и других углеродсодержащих соединений. Давление выходящего потока газа может быть приблизительно таким же, как давление в колонне и слое адсорбента и, таким образом, будет находиться в диапазоне от 1 до 5 бар а. Выходящий поток может направляться в резервуар для топлива.

В предпочтительном варианте осуществления колонну и слой адсорбента продувают на стадии (7) путем подачи смеси водорода, азота и/или аргона через колонну и слой адсорбента. Таким образом, колонна и слой находятся под давлением в диапазоне от 1 до 5 бар а. Газ, содержащий по меньшей мере 80 % об. азота, предпочтительно по меньшей мере 95 % об. азота, может быть получен на установке разделения воздуха (ASU). Смесь водорода, азота и/или аргона предпочтительно является частью выходящего потока со стадии (4) и/или стадий (C) и (D), и необязательно также может содержать часть второго выходящего потока со стадии (3). Газ, содержащий по меньшей мере 80 % об. азота и/или аргона и/или смесь водорода, азота и/или аргона, поступает в тот же самый

конец колонны и слоя, из которого выпускают второй выходящий поток на стадии (3). Часть остаточного метана, диоксид углерода и другие углеродсодержащие соединения покидают колонну и слой из того же конца, из которого на стадии (3) выходящий поток поступает в колонну и слой. Этот поток может направляться в резервуар для топлива.

На стадии (8) в колонне и слое адсорбента создается давление в диапазоне от 15 до 75 бар а, предпочтительно 25 до 65 бар а, более предпочтительно 30 до 55 бар а путем подачи смеси водорода, азота и/или аргона. Применяемая смесь может содержать часть водорода, азота и/или аргона - продукта стадии (3), и кроме того, необязательно может содержать часть водорода, азота и/или аргона - продукта стадии (4). Смесь водорода, азота и/или аргона предпочтительно содержит водород в диапазоне между 60 до 95 % об., и азот и/или аргон в диапазоне между 5 до 40 % об. Смесь водорода, азота и/или аргона предпочтительно содержит менее 10 % об., более предпочтительно менее 5 % об., еще более предпочтительно менее 1 % об. газов, отличающихся от водорода, азота и/или аргона.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ дополнительно включает в себя следующие последовательные стадии:

(А) подача всего или части второго выходящего потока через колонну, включающую слой адсорбента, содержащий оксид алюминия, углеродное молекулярное сито, силикалит, активированный уголь, цеолит или их смеси,

- где на начало указанной подачи слой и колонна предварительно насыщаются и предварительно опрессовываются с достижением давления в диапазоне от 20 до 80 бар а, предпочтительно от 30 до 70 бар а, с помощью газа, предпочтительно содержащего от 80 до 99,9 % об. водорода, и

- выпуск третьего выходящего потока с другого конца указанного слоя, и

- продолжение указанной подачи и указанного выпуска до тех пор, пока газ, содержащий азот и/или аргон, не достигнет по меньшей мере 45% длины слоя и не достигнет самое большее 80% длины слоя в расчете от конца слоя, в который поступает второй выходящий поток; и

(В) прекращение подачи второго выходящего потока и снижение давления в колонне и слое приблизительно на 2 - 25 бар а; и

(С) дальнейшее снижение давления в колонне и в слое адсорбента до значения в диапазоне от 1 до 5 бар а; и

(D) продувка колонны и слоя адсорбента путем подачи газа, предпочтительно содержащего от 80 до 99,9 % об. водород, через колонну и слой адсорбента

- причем колонна и слой находятся под давлением в диапазоне от 1 до 5 бар а, и

(E) в колонне и слое адсорбента создается давление в диапазоне от 15 до 75 бар а, предпочтительно 25 до 65 бар а, более предпочтительно 30 до 55 бар а путем подачи газа, предпочтительно содержащего от 80 до 99,9 % об. водорода.

В предпочтительном варианте осуществляются стадии (A)-(E). В этом предпочтительном варианте осуществления получается газ, содержащий по меньшей мере 80 % об. водорода в расчете на общий объем этого водородсодержащего газа. Предпочтительно этот газ, содержащий по меньшей мере 80 % об. водорода, получается на стадиях (A) и (B).

Газ, содержащий по меньшей мере 80 % об. водорода, можно рециркулировать в реактор синтеза Фишера-Тропша или другие технологические установки, например в установку синтеза метанола.

Как описано выше, стадии (3)-(8) могут быть осуществлены с использованием единственной колонны, содержащей слой адсорбента. Как описано выше, предпочтительно проводятся повторяющиеся циклы стадий (3)-(8). Предпочтительно по меньшей мере две, предпочтительно по меньшей мере шесть колонн, в которых содержится слой адсорбента, используются для стадий (3)-(8). Предпочтительно колонны для стадий (3)-(8) соединены параллельно.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения проводятся повторяющиеся циклы стадий (A)-(E). Выходящий поток из одной стадии может быть использован как газ, подаваемый на другую стадию; это особенно выгодно при проведении повторяющихся циклов стадий (A)-(E).

Стадии (A)-(E) могут быть осуществлены с использованием единственной колонны, содержащей слой адсорбента. Предпочтительно используются несколько колонн, содержащих слои адсорбента. При использовании более чем одной колонны, эти колонны предпочтительно соединены параллельно. Предпочтительно осуществляются повторяющиеся циклы стадий от (A) до (E) для каждой колонны. В предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере в одной колонне осуществляется одна стадия цикла, в то время как в другой колонне проводится другая стадия цикла. Продукт из одной колонны может быть использован в другой колонне, например для продувки, повышения давления или промывки. В одном варианте осуществления по меньшей мере две колонны, содержащие слой адсорбента, предпочтительно по меньшей мере пять колонн, содержащих слой адсорбента, вовлекаются в повторяющиеся циклы стадий от (A) до (E). Предпочтительно самое большее 20, более предпочтительно самое большее 15 колонн, содержащих слой адсорбента, вовлекаются в повторяющиеся циклы стадий (A)-(E).

Предпочтительно по меньшей мере две, предпочтительно по меньшей мере шесть

колонн, которые содержат слой адсорбента, используются для стадий (3)-(8) и по меньшей мере две, предпочтительно по меньшей мере пять колонн, которые содержат слой адсорбента, используются для стадий (A)-(E).

Предпочтительно одна колонна или один ряд колонн используются для стадий (3)-(8), а другая колонна или другой ряд колонн используются для стадий (A)-(E).

Предпочтительно колонны для стадий (3)-(8) соединены параллельно, и колонны для стадий (A)-(E) соединены параллельно.

В случае проведения стадий (3)-(8) и стадий от (A) до (E) предпочтительно используются две различные установки адсорбции со скачком давления (установки PSA); одна PSA для стадий (3)-(8), и одна PSA для стадий (A)-(E). Выходящие потоки из стадий (A)-(E) могут быть использованы для продувки или повышения давления колонны или ряда колонн на стадиях (3)-(8).

Сырьевой газ для стадии (A) является по меньшей мере частью второго выходящего потока со стадии (3).

Сырьевой газ для стадии (A) предпочтительно содержит от 10 до 40 % об. азота и/или аргона и от 60 до 90 % об. водорода. Более предпочтительно сырьевой газ для стадии (A) содержит от 15 до 35 % об. азота и/или аргона и от 65 до 85 % об. водорода.

Для стадий (A)-(E) колонна, содержащая слой адсорбента, может быть выполнена из металла, предпочтительно из нержавеющей стали. Слой адсорбента для стадий (A)-(E) содержит оксид алюминия, углеродное молекулярное сито, силикалит, активированный уголь, цеолит или их смеси. Предпочтительно слой адсорбента содержит цеолит. При использовании оксида алюминия его комбинируют с цеолитом. Например, цеолит может представлять собой ZSM-5A, и/или ZSM-13 X, и/или LiX цеолит. Цеолит является более предпочтительным адсорбентом для азота, чем для водорода.

Слой адсорбента и колонна уже предварительно насыщены и предварительно в них создается давление водорода на начало подачи выходящего потока со стадии (3) на стадии (A). Слой и колонна могут быть насыщены, причем в них создается давление чистого водорода. Чистый водород содержит более 80 % об., предпочтительно более 95 % об. и более предпочтительно более 99,9 % об. водорода. Слой и колонна могут быть насыщены, причем в них создается давление с помощью водородсодержащего газа – продукта со стадии (A) предшествующего цикла.

На стадии (A) третий выходящий поток выпускается с другого конца слоя адсорбента. Слой адсорбента будет адсорбировать азот и/или аргон. Третий выходящий поток, главным образом, будет содержать водород. Часть указанного третьего выходящего потока может быть использована для повышения давления в колонне и слое адсорбента в

начале цикла или на стадии (Е). Другую часть можно подавать как сырье для синтеза Фишера-Тропша, в установку получения метанола или в другие технологические установки. Давление третьего выходящего потока газа будет приблизительно таким же, как давление в колонне и слое адсорбента, и таким образом, будет в диапазоне от 20 до 80 бар а, предпочтительно от 30 до 70 бар а.

На стадии (А) подача второго выходящего потока и выпуск третьего выходящего потока продолжают до тех пор, пока фронт газа, содержащего азот и/или аргон, не достигнет по меньшей мере 45% длины слоя, предпочтительно по меньшей мере 50%, более предпочтительно по меньшей мере 60%, и самое большее 80% длины слоя, предпочтительно самое большее 70% в расчете от конца слоя, в который поступает второй выходящий поток. В предпочтительном варианте осуществления подача и выпуск газа прекращаются, когда адсорбционная способность слоя адсорбента в отношении азота и/или аргона снизится на 50% до 80%, предпочтительно от 60% до 70% от адсорбционной способности слоя в отношении азота и/или аргона в начале подачи второго выходящего потока. Продвижение газа, содержащего азот и/или аргон, через слой можно контролировать, например, путем анализа проб газа третьего выходящего потока и/или проб газа из колонны и слоя адсорбента. Продвижение газа, содержащего азот и/или аргон, через слой можно дополнительно или альтернативно контролировать путем определения температуры по длине слоя, например с использованием термопар, расположенных по длине слоя. На фронте потока газа, содержащего азот и/или аргон, температура увеличена по сравнению с частью слоя, до которой еще не дошел газ, содержащий азот и/или аргон. На фронте потока газа, содержащего азот и/или аргон, температура также увеличена по сравнению с частью слоя, в которой азот и/или аргон уже адсорбировались.

На стадии (В) прекращение подачи второго выходящего потока осуществляется путем остановки потока газа в колонну, содержащую слой адсорбента. Когда подача и выпуск газа остановлены, в колонне, содержащей слой адсорбента, может оставаться некоторое количество водорода, азота и/или аргона. При прекращении подачи второго выходящего потока давление в колонне и в слое адсорбента снижается в целом приблизительно на 5 - 25 бар а. Такое снижение давления в колонне и слое адсорбента является достаточным, чтобы обеспечить выпуск большей части выходящего потока, содержащего водород. В ходе стадии (В) выходящий поток покидает колонну и слой из того же конца слоя, из которого на стадии (А) выпускается третий выходящий поток.

На стадии (С) давление в колонне и слое адсорбента снижается до значения в диапазоне от 1 до 5 бар а. В ходе стадии (С) водород, азот и/или аргон покидают колонну

и слой из того же конца слоя, в который на стадии (А) второй выходящий поток со стадии (3) подается в колонну и слой. Выходящий поток может быть направлен в резервуар для топлива. Дополнительно или альтернативно, по меньшей мере часть выходящего потока со стадии (С) может быть использована в качестве газа, подаваемого на стадию (7).

В ходе стадии (С) почти весь водород, азот и/или аргон покидают колонну и слой.

На стадии (D) колонна и слой адсорбента продуваются путем подачи водорода через колонну и слой адсорбента. Водород подается в колонну и слой в таком же конце слоя, из которого третий выходящий поток со стадии (3) выпускается на стадии (А). В ходе стадии (D) остаточный азот и/или аргон покидают колонну и слой из того же конца слоя, в котором на стадии (А) второй выходящий поток со стадии (3) поступает в колонну и слой.

В предпочтительном варианте осуществления водород, используемый на стадии (D), является частью выходящего потока со стадии (В), и необязательно также может содержать часть третьего выходящего потока со стадии (А).

Необязательно, на стадии (D) колонну сначала продувают потоком, выходящим со стадии (В), перед продувкой колонны путем подачи газа, содержащего более 80 % об. водорода, предпочтительно газа, содержащего более 95 % об. водорода и более предпочтительно более 99,9 % об. водорода, через колонну и слой адсорбента.

Водород, поступающий в колонну и слой на стадии (D), продувает слой от азота и/или аргона. Давление выходящего потока газа может быть почти таким же, как давление в колонне и слое адсорбента, и таким образом, будет в диапазоне от 1 до 5 бар а. Выходящий поток можно направлять в резервуар для топлива. Дополнительно или альтернативно, по меньшей мере часть выходящего потока со стадии (D) может быть использована в качестве сырьевого газа на стадии (7).

На стадии (E) в колонне и слое адсорбента создается давление в диапазоне от 15 до 75 бар а, предпочтительно 25 до 65 бар а, более предпочтительно 30 до 55 бар а путем подачи водорода. На стадии (E) водород предпочтительно является частью водорода, полученного на стадии (А).

Водород, поступающий в колонну на стадиях (D) и (E), предпочтительно представляет собой чистый водород. Водород, поступающий в колонну на стадиях (D) и (E), предпочтительно является газом, содержащим более 80 % об. водорода, более предпочтительно газом, содержащим более 95 % об. водорода и более предпочтительно более 99,9 % об. водорода. Стадия продувки (D) может быть осуществлена с использованием водородсодержащего газа, полученного на стадиях (А) или (В).

Некоторые варианты осуществления способа по изобретению будут

проиллюстрированы ниже, со ссылкой на прилагаемые фигуры. Отмечается, что в связи с этим настоящее изобретение не следует считать ограниченным этими фигурами.

На фиг. 1 показан общий вид технологических стадий предпочтительного варианта способа по изобретению. Одна колонна, содержащая слой адсорбента, изображена шесть раз; каждый раз это демонстрирует одну из стадий (3)-(8) по изобретению. Другая колонна, содержащая слой адсорбента, изображена пять раз; каждый раз это демонстрирует одну из стадий (A)-(E) по изобретению. На стадии (3) выходящий поток, полученный на стадии (1) и/или (2), поступает в колонну и слой, и выпускается смесь водорода, азота и/или аргона. В ходе стадии (3) давление в колонне и слое является высоким. На стадии (4) давление снижается на 5 - 25 бар а, и оставшийся водород, азот и/или аргон выпускаются. На необязательной стадии (не показана) колонна и слой продуваются путем подачи в них 95 % об. диоксида углерода или очищенного природного газа, и/или выходящего потока со стадии (5) предшествующего цикла, и выпускаются инертные компоненты, такие как азот и аргон. Поток инертных компонентов можно направлять в резервуар для топлива. На стадии (5) давление в колонне и слое снижается до 5 - 25 бар а, и выпускается смесь метана, необязательно диоксида углерода и необязательно другие углеродсодержащие соединения, такие как монооксид углерода. На стадии (6) давление в колонне и слое дополнительно снижается до 1 - 5 бар а, и выпускается смесь метана, диоксида углерода и других углеводородов. Эту смесь можно направлять в резервуар для топлива. На стадии (7) смесь водорода, азота и/или аргона поступает в колонну и слой, а выходящий поток можно направлять в резервуар для топлива. На стадии (8) в колонне и слое вновь создается высокое давление с использованием смеси водорода, азота и/или аргона.

В ходе стадии (A) давление в колонне и слое является высоким. Может выпускаться чистый водородный продукт, имеющий содержание водорода по меньшей мере 80 % об., предпочтительно 95 % об. или более предпочтительно 99,9 % об. На стадии (B) давление снижается в целом на 2 - 25 бар а, и остаток водорода выпускается. На стадии (C) давление в колонне и слое снижается до 1 - 5 бар а, и водород, азот и/или аргон выпускаются. На стадии (D) водород поступает в колонну и слой, а выходящий поток можно направлять в резервуар для топлива. На стадии (E) в колонне и слое вновь создается высокое давление с использованием водорода и необязательно азота и/или аргона.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения часть выходящего потока, полученного на стадии (4), используется в качестве сырьевого газа на стадии (7), или когда проводятся стадии (A)-(E) и часть выходящего потока, полученного на стадии

(4), используется в качестве сырьевого газа на стадии (7), и по меньшей мере используется часть потока, выходящего со стадии (С) и/или стадии (D), отдельно или в комбинации с по меньшей мере частью выходящего потока, полученного на стадии (4), в качестве сырьевого газа на стадии (7).

В одном варианте осуществления выходящий поток, полученный на стадии (4), используется в качестве сырьевого газа на стадии (8) и/или выходящий поток со стадии (3) используется в качестве сырьевого газа на стадии (8).

Настоящее изобретение относится к системе для рекуперации водорода, метана и необязательно диоксида углерода из газообразной смеси, содержащей метан, диоксид углерода, монооксид углерода, водород, азот, аргон и следы олефинов и кислородсодержащих соединений, которая включает в себя:

- один или несколько реакторов превращения водяного газа при высокой, средней или низкой температуре или их комбинации для превращения по меньшей мере части монооксида углерода и воды в водород и диоксид углерода;

- первую колонну, расположенную ниже по технологическому потоку от одного или нескольких реакторов превращения водяного газа при высокой, средней или низкой температуре или их комбинаций, включающую слой адсорбента, содержащий оксид алюминия, углеродное молекулярное сито, силикалит, активированный уголь, цеолит или их смеси; и, необязательно,

- вторую колонну, расположенную ниже по технологическому потоку от первой колонны, включающую слой адсорбента, содержащий оксид алюминия, углеродное молекулярное сито, силикалит, активированный уголь, цеолит или их смеси. Один или несколько определенных ранее объектов также соответствуют требованиям системы по настоящему изобретению. Пример этого варианта осуществления показан на фиг. 2.

В одном варианте осуществления система дополнительно включает установку рекуперации диоксида углерода ниже по технологическому потоку от одного или нескольких реакторов превращения водяного газа при высокой, средней или низкой температуре или их комбинации. Пример этого варианта осуществления показан на фиг. 3.

В одном варианте осуществления система соединяется с технологической линией синтеза Фишера-Тропша или линией производства метанола из газа.

Хотя способ был описан на основе того, что в настоящее время считается авторами наиболее практичными и предпочтительными вариантами осуществления, следует понимать, что настоящее изобретение не должно ограничиваться описанными вариантами осуществления. Подразумевается, что изобретение охватывает различные модификации,

комбинации и аналогичные схемы, подпадающие по дух и объем формулы изобретения, объем которой должен соответствовать наиболее широкой возможной интерпретации, так чтобы он охватывал все указанные модификации и аналогичные схемы. Настоящее раскрытие включает всевозможные варианты осуществления следующих далее пунктов формулы изобретения.

Кроме того, необходимо понимать, что может быть осуществлено множество изменений без отклонения от сути изобретения. Такие изменения также неявным образом включены в описание изобретения. Они также подпадают в объем формулы изобретения. Следует понимать, что настоящее раскрытие предназначается для получения патента, защищающего многочисленные аспекты изобретения, как независимо друг от друга, так и в виде всей описанной системы, а также как в виде способа, так и в виде системы.

Любые патенты, публикации, или другие ссылки, упомянутые в этой заявке на патент, включены в настоящий документ посредством ссылки. Кроме того, в отношении каждого используемого термина следует понимать, что в описание включены также их обычные словарные определения и все определения, альтернативные термины и синонимы, которые включены в по меньшей мере один из стандартных технических словарей, признанных специалистами в этой области техники, за исключением случаев, когда применение термина в данной заявке находится в явном противоречии с указанной интерпретацией.

Настоящее изобретение описано с помощью прилагаемой формулы изобретения, и объем формулы изобретения также представляет собой часть описания, включаемую посредством ссылки.

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Способ рекуперации водорода, метана и, необязательно, диоксида углерода из газообразной смеси, содержащей метан, диоксид углерода, монооксид углерода, водород, азот, аргон и следы олефинов и кислородсодержащих соединений, включающий следующие стадии:

(1) указанную газообразную смесь и соответствующее количество водяного пара подают в реактор (реакторы) превращения водяного газа при высокой, средней или низкой температуре или в их комбинацию, чтобы превратить по меньшей мере часть монооксида углерода и воды в водород и диоксид углерода с получением выходящего потока;

(2) основную часть воды необязательно удаляют из выходящего потока, образовавшегося на стадии 1;

(3) выходящий поток со стадии (1) или (2) подают через колонну, включающую слой адсорбента, содержащий оксид алюминия, углеродное молекулярное сито, силикалит, активированный уголь, цеолит или их смеси,

- где на начало указанной подачи слой и колонна предварительно насыщаются и предварительно опрессовываются с достижением абсолютного давления в диапазоне от 10 до 80 бар (бар а), предпочтительно от 20 до 70 бар а, водородом или смесью водорода, азота и/или аргона, и

- второй выходящий поток выпускают с другого конца указанного слоя, и

- указанную подачу и указанный выпуск продолжают до тех пор, пока фронт газа, содержащего монооксид углерода, не достигнет по меньшей мере 45% длины слоя, предпочтительно по меньшей мере 50%, более предпочтительно по меньшей мере 60% и самое большее 80% длины слоя, предпочтительно самое большее 70% в расчете от конца слоя, в который поступает поток, выходящий со стадии (1) и/или стадии (2); и

(4) подачу потока, выходящего со стадии (1) и/или стадии (2), прекращают и давление в колонне и в слое снижают приблизительно на 5 – 25 бар а; и

(5) давление в колонне и в слое адсорбента дополнительно снижают до значения в диапазоне от 5 до 25 бар а с получением четвертого выходящего потока;

(6) давление в колонне и в слое адсорбента дополнительно снижают до значения в диапазоне от 1 до 5 бар а; и

(7) колонну и слой адсорбента продувают путем подачи смеси водорода, азота и/или аргона через колонну и слой адсорбента,

- причем колонна и слой находятся под давлением в диапазоне от 1 до 5 бар а; и

(8) в колонне и слое адсорбента создают давление в диапазоне от 15 до 75 бар а,

предпочтительно 25 до 65 бар а, более предпочтительно 30 до 55 бар а путем подачи смеси водорода, азота и/или аргона.

2. Способ по п. 1, в котором газообразная смесь содержит:

- 1-50 % об. метана;
- 10-40 % об. диоксида углерода;
- 20-65 % об. монооксида углерода;
- 10-80 % об. водорода;
- 1-55 % об. азота;
- 0,1-55 % об. аргона;

и, необязательно, следовые количества олефинов и кислородсодержащих соединений в расчете на общий объем сухой газообразной смеси.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором выходящий поток содержит:

- 0,1-40 % об. метана;
- 0,1-55 % об. диоксида углерода;
- 0,1-40 % об. монооксида углерода;
- 15-95 % об. водорода;
- 0,1-55 % об. азота;
- 0,1-55 % об. аргона;

и, необязательно, следовые количества олефинов и кислородсодержащих соединений в расчете на общий объем сухой газообразной смеси.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий следующие последовательные стадии:

(А) весь или часть второго выходящего потока подают через колонну, включающую слой адсорбента, содержащий оксид алюминия, углеродное молекулярное сито, силикалит, активированный уголь, цеолит или их смеси,

- где на начало указанной подачи слой и колонна предварительно насыщаются и предварительно опрессовываются с достижением абсолютного давления в диапазоне от 20 до 80 бар а, предпочтительно 30 до 70 бар а, с помощью газа, предпочтительно содержащего от 80 до 99,9 % об. водорода, и

- третий выходящий поток выпускают с другого конца указанного слоя, и

- указанную подачу и указанный выпуск продолжают до тех пор, пока газ, содержащий азот и/или аргон, не достигнет по меньшей мере 45% длины слоя и самое большее 80% длины слоя в расчете от конца слоя, в который поступает второй выходящий поток; и

(В) подачу второго выходящего потока прекращают и давление в колонне и слое

снижают приблизительно на 2 - 25 бар а; и

(С) давление в колонне и в слое адсорбента дополнительно снижают до значения в диапазоне от 1 до 5 бар а; и

(D) колонну и слой адсорбента продувают путем подачи газа, предпочтительно содержащего от 80 до 99,9 % об. водород, через колонну и слой адсорбента

- причем колонна и слой находятся под давлением в диапазоне от 1 до 5 бар а, и

(E) в колонне и слое адсорбента создают давление в диапазоне от 15 до 75 бар а, предпочтительно от 25 до 65 бар а, более предпочтительно от 30 до 55 бар а путем подачи газа, предпочтительно содержащего от 80 до 99,9 % об. водорода.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором между стадиями (4) и (5) осуществляют следующие стадии:

- колонну и слой адсорбента продувают путем подачи обогащенного углеродом газообразного потока, предпочтительно обработанного природного газа и/или по меньшей мере части четвертого выходящего потока, содержащего метан и, необязательно, диоксид углерода, в колонну и слой адсорбента,

- причем колонна и слой находятся под давлением в диапазоне от 5 до 75 бар а, предпочтительно от 25 до 65 бар а, более предпочтительно от 30 до 55 бар а, и

- пятый выходящий поток выпускают с другого конца указанного слоя, и

- указанную подачу и указанный выпуск продолжают до тех пор, пока по меньшей мере 60% инертных компонентов, таких как азот и/или аргон, которые находились в слое в начале стадии продувки, не выйдут с другого конца указанного слоя.

6. Способ по п. 5, в котором поток, содержащий более 95 % об. диоксида углерода используется в качестве продувочного газа на стадии согласно п. 5.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором осуществляют повторяющиеся циклы стадий (3)-(8) и/или в котором осуществляют повторяющиеся циклы стадий (A)-(E).

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором по меньшей мере две, предпочтительно по меньшей мере шесть колонн, содержащих слой адсорбента, используются для стадий (3)-(8), или в котором осуществляют стадии (A)-(E), и по меньшей мере две, предпочтительно по меньшей мере шесть колонн, содержащих слой адсорбента, используют для стадий (3)-(8), и по меньшей мере две, предпочтительно по меньшей мере пять колонн, содержащих слой адсорбента, используют для стадий (A)-(E).

9. Способ по п. 8, в котором колонны для стадий (3)-(8) соединены параллельно, или где осуществляются стадии (A)-(E), и колонны для стадий (3)-(8) соединены параллельно, и колонны для стадий (A)-(E) соединены параллельно.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором часть выходящего потока, полученного на стадии 4, используют в качестве сырьевого газа на стадии (7), или где осуществляют стадии (А)-(Е), и часть выходящего потока, полученного на стадии 4, используют в качестве сырьевого газа на стадии (7), и по меньшей мере часть выпускаемого потока, выходящего со стадии (С) и/или со стадии (D), используют, отдельно или в комбинации с по меньшей мере частью выходящего потока, полученного на стадии (4), в качестве сырьевого газа на стадии (7), предпочтительно, кроме того, часть второго выходящего потока также используют в качестве сырьевого газа на стадии (7).

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором часть второго выходящего потока используют в качестве сырьевого газа на стадии (8), предпочтительно, кроме того, часть выходящего потока, полученного на стадии (4), также используют в качестве сырьевого газа на стадии (8).

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором необязательно очищенный промывкой отходящий газ синтеза Фишера-Тропша по меньшей мере из одного реактора синтеза Фишера-Тропша, и/или необязательно очищенный промывкой синтетический газ используют как по меньшей мере часть газообразной смеси на стадии (1), причем часть четвертого выходящего потока направляют в качестве сырья или рециркулирующего потока в установку получения синтетического газа, предпочтительно как часть технологической линии синтеза Фишера-Тропша, линии производства метанола из природного газа или другой технологической линии.

13. Система для рекуперации водорода, метана и, необязательно, диоксида углерода из газообразной смеси, содержащей метан, диоксид углерода, монооксид углерода, водород, азот, аргон и следы олефинов и кислородсодержащих соединений, содержащая:

- один или несколько реакторов превращения водяного газа при высокой, средней или низкой температуре или их комбинацию для превращения по меньшей мере части монооксида углерода и воды в водород и диоксид углерода;

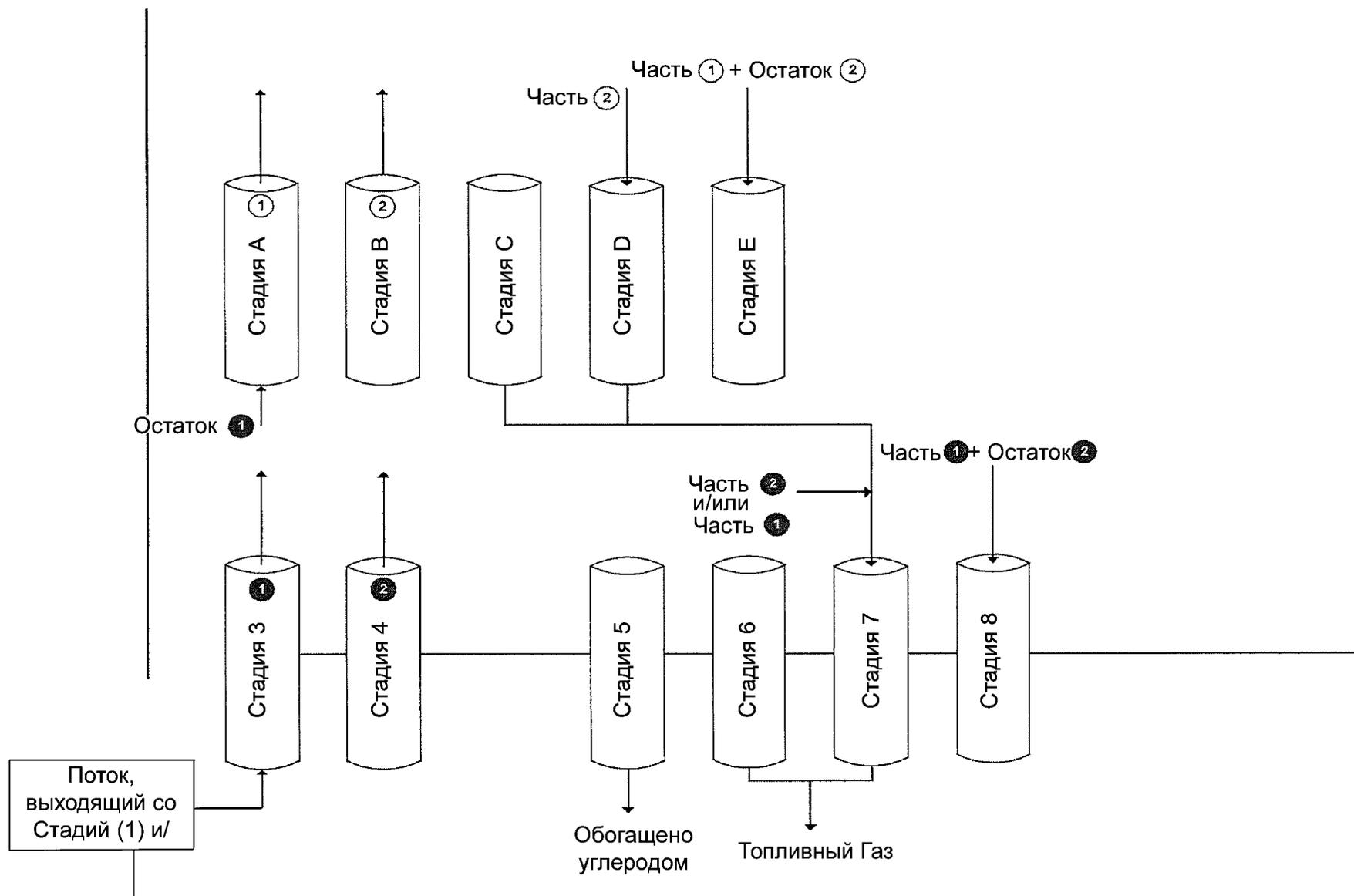
- первую колонну, расположенную ниже по технологическому потоку от одного или нескольких реакторов превращения водяного газа при высокой, средней или низкой температуре или их комбинации, включающую слой адсорбента, содержащий оксид алюминия, углеродное молекулярное сито, силикалит, активированный уголь, цеолит или их смеси; и, необязательно,

- вторую колонну, расположенную ниже по технологическому потоку от первой колонны, включающую слой адсорбента, содержащий оксид алюминия, углеродное молекулярное сито, силикалит, активированный уголь, цеолит или их смеси.

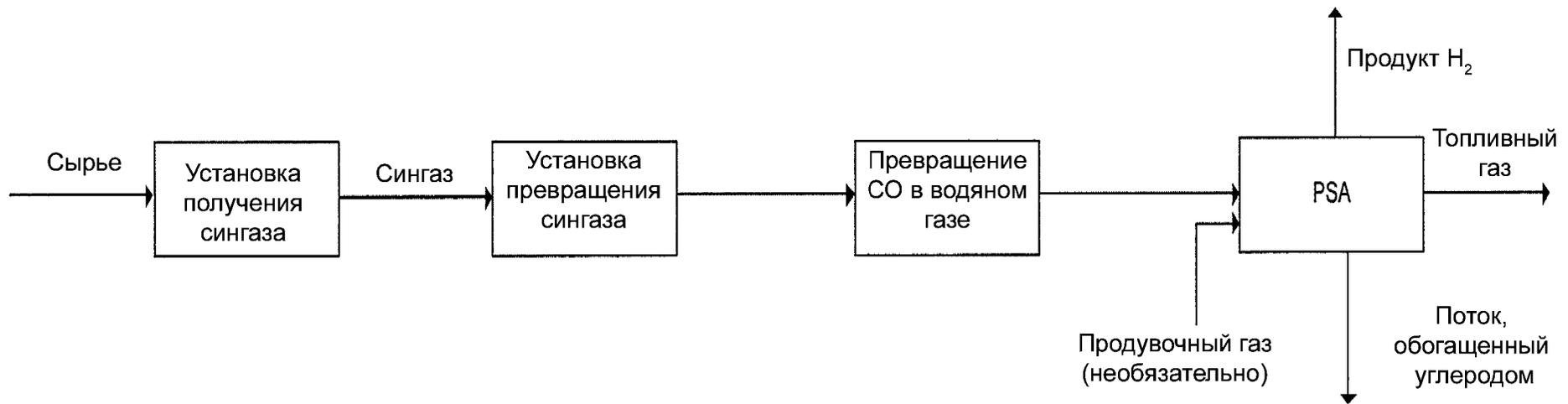
14. Система по п. 13, дополнительно содержащая установку рекуперации диоксида углерода ниже по технологическому потоку от одного или нескольких реакторов превращения водяного газа при высокой, средней или низкой температуре или их комбинации.

15. Система по п. 14 или 15, соединенная с реактором синтеза Фишера-Тропша или с реактором превращения синтетического газа в метанол.

Фиг. 1



Фиг. 2



ФИГ. 3

