

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202390798 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.07.06(51) Int. Cl. *B01D 53/86* (2006.01)
C01B 3/36 (2006.01)
C01B 32/50 (2017.01)(22) Дата подачи заявки
2021.09.20(54) ПОВЫШЕНИЕ ЧИСТОТЫ ПОТОКА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ CO₂

(31) 202011040821; PA 2020 01381

(72) Изобретатель:

(32) 2020.09.21; 2020.12.08

Даль Пер Юуль, Гхилади Мортен
(DK), Сахаи Арунабх (IN), Скотте
Йоханнес (DK)

(33) IN; DK

(86) PCT/EP2021/075794

(87) WO 2022/058585 2022.03.24

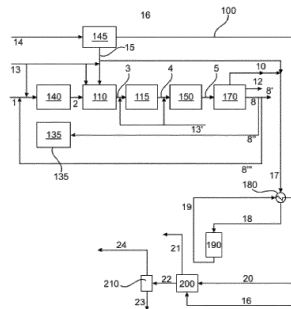
(74) Представитель:

(71) Заявитель:

Беляева Е.Н. (BY)

ТОПСЕЭ А/С (DK)

(57) Способ и установка для получения продукта CO₂ высокой степени чистоты, включающие предоставление потока с высоким содержанием CO₂, содержащего углеводороды, водород и/или CO, объединение его с потоком с высоким содержанием метана (CH₄) и смешивание его с кислородом, с образованием смеси CO₂/O₂; подвергание смеси CO₂/O₂ этапу каталитического окисления, с получением очищенного потока, имеющего более высокую концентрацию CO₂ и/или H₂O; удаление H₂O из указанного очищенного потока для получения указанного потока продукта CO₂ высокой степени чистоты. Поток с высоким содержанием CO₂ поступает, например, из секции удаления CO₂ установки по производству водорода.



A1

202390798

202390798

A1

Повышение чистоты потока с высоким содержанием CO_2

Настоящее изобретение относится к способу и установке для повышения чистоты потока с высоким содержанием CO_2 , такого как поток с высоким содержанием CO_2 , содержащий углеводороды, водород и/или CO , из установки удаления CO_2 , т.е. в установке или способе производства водорода. В частности, настоящее изобретение относится к способу и установке для получения продукта высокой степени чистоты путем каталитического окисления (CATOX) потока с высоким содержанием CO_2 , содержащего углеводороды, водород и/или CO . Изобретение относится к установке и способу производства водорода из углеводородного сырья, в которых углеводородное сырье подвергают риформингу в используемом, при необходимости, реакторе предварительного риформинга и в установке автотермического риформинга (ATR), с образованием синтез-газа, подвергают синтез-газ этапу конверсии в секции реакции конверсии водяного газа для обогащения синтез-газа водородом, подвергают газ, прошедший этап конверсии, этапу удаления диоксида углерода, в результате чего получают поток с высоким содержанием CO_2 и поток с высоким содержанием H_2 , и при этом, по меньшей мере, часть потока с высоким содержанием H_2 используют в качестве низкоуглеродистого водородного топлива, например, в пламенном нагревателе, который используют для предварительного нагрева углеводородного сырья. Изобретение также относится к применению установки CATOX для очистки потока с высоким содержанием CO_2 , содержащего углеводороды, водород и/или CO , полученного на установке по производству водорода, без увеличения выбросов углерода установкой.

Растет потребность в водородных установках, способных обеспечить высокую чистоту потока с высоким содержанием CO_2 , отводимого из секции удаления CO_2 , и в то же время высокую степень извлечения углерода. Таким образом, было бы желательно предоставить способ и установку для производства водорода, которая способна производить продукт CO_2 высокой степени чистоты, т.е. до 99,99% CO_2 или даже выше, сохраняя при этом степень извлечения углерода, по меньшей мере, 95%. В частности, производство так называемого «голубого водорода», при котором водород производится из углеводородного сырья, такого

как природный газ, и улавливается двуокись углерода, требует извлечения углерода в водородном способе/установке на уровне, по меньшей мере, 95%.

При производстве водорода способ включает паровой риформинг углеводородного сырья с последующей конверсией водяного газа (КВГ), а также удаление CO_2 в секции удаления CO_2 . Поток CO_2 из секции удаления CO_2 часто содержит небольшое количество примесей, таких как H_2 , H_2O , MeOH (метанол), CH_4 , CO и инертные вещества, т.е. Ar . Обычная простая аминовая абсорбция CO_2 с последующей регенерацией амина путем снижения давления и нагревания, т.е. блок промывки амином, также обеспечивает поток CO_2 с большим количеством примесей. Примеси из секции удаления CO_2 уносятся в так называемый испарительный газ высокого давления (испарительный газ ВД). Испарительный газ ВД, содержащий примеси, экспортируют или сжигают на пламенных нагревателях, которые, например, предварительно подогревают углеводородное сырье во время риформинга. Однако это увеличивает выбросы CO_2 и оказывает негативное влияние на объем восстановления углерода.

Для повышения чистоты диоксида углерода насыщенный раствор амина из абсорбера CO_2 в секции удаления CO_2 может быть (сброшен) под давлением на таких этапах, как этап мгновенного испарения высокого давления в испарительном барабане высокого давления, за которым следует мгновенное испарение низкого давления в испарительном барабане низкого давления. На первом этапе выработки испарительного газа высокого давления основная часть примесей высвобождается вместе с некоторым количеством CO_2 в газовую фазу в виде испарительного газа высокого давления. На этапе выработки испарительного газа низкого давления CO_2 в основном высвобождается в конечный продукт в виде потока с высоким содержанием CO_2 . Раствор амина с высоким содержанием целевого вещества регенерируется с помощью тепла при регенерации CO_2 , высвобождая больше CO_2 в поток с высоким содержанием CO_2 . Поскольку большая часть примесей высвобождается в испарительном газе высокого давления из испарительного барабана высокого давления, поток с высоким содержанием CO_2 выходит с повышенной степенью чистоты, такой как > 98 об.%, например, 98,5 или 99 об.% CO_2 , однако при этом он по-прежнему будет содержать примеси, в основном H_2 , и небольшие количества углеродсодержащих соединений, в частности CH_4 и CO .

Было бы желательно дополнительно повысить чистоту потока с высоким содержанием CO_2 до 99,9 или 99,99 об.% CO_2 или даже выше.

В документе WO 2017/0152219 A1 описан способ производства мочевины. Синтез-газ с этапа частичного окисления направляют на этап конверсии водяного газа для образования потока конверсии синтез-газа, который затем разделяют на первый и второй подпотоки синтез-газа. Первый подпоток подвергают адсорбции при переменном давлении для получения водорода, а второй подпоток подвергают адсорбции при переменной температуре для получения диоксида углерода. Водород реагирует с азотом с образованием аммиака, который затем реагирует с диоксидом углерода с образованием мочевины. В одном варианте осуществления примеси в CO_2 , выделенные в ходе адсорбции с переменной температурой, удаляют путем каталитического окисления перед реакцией CO_2 с аммиаком с образованием мочевины.

В EP 2281775 A1 описан способ производства водорода и двуокиси углерода с использованием блока адсорбции при переменном давлении с дополнительной продувкой. Блок адсорбции при переменном давлении в сочетании с блоком очистки диоксида углерода, таким как криогенный блок или каталитический окислитель, используют для обработки синтез-газа из дополнительного реактора конверсии водяного газа. Очищенный диоксид углерода из установки очистки диоксида углерода рециркулируют для использования в качестве дополнительного сырья/попутной продувки слоев адсорбента установки короткоциклового адсорбции, в результате чего образуется остаточный газ диоксида углерода с более высокой концентрацией CO_2 .

Существует потребность в альтернативном способе и установке, которые обеспечивают более простое решение для повышения степени чистоты потока с высоким содержанием CO_2 , в частности, в способе и установке для производства водорода.

Таким образом, целью настоящего изобретения является создание альтернативного способа и установки для повышения степени чистоты потока с высоким содержанием CO_2 , т.е. для дальнейшего повышения в нем концентрации CO_2 с получением за счет этого продукта CO_2 высокой степени чистоты.

Еще одной целью настоящего изобретения является повышение степени чистоты потока с высоким содержанием CO_2 , т.е. дальнейшее увеличение концентрации CO_2 в нем с получением за счет этого продукта CO_2 высокой степени чистоты в способе и на установке для производства водорода, избегая при этом увеличения выбросов CO_2 и поддержания показателя извлечения углерода на установке на уровне, по меньшей мере, 95%.

Эти, а также другие цели достигаются настоящим изобретением.

Соответственно, в первом аспекте изобретение представляет собой способ получения продукта CO_2 высокой степени чистоты, включающий следующие этапы:

- i) предоставление потока с высоким содержанием CO_2 , содержащего углеводороды, водород и/или CO ; объединение его с потоком с высоким содержанием метана (CH_4), таким как поток природного газа; и смешивание его с кислородом, с образованием смеси CO_2/O_2 ;
- ii) подвергание смеси CO_2/O_2 этапу каталитического окисления, с получением очищенного потока с более высокой концентрацией CO_2 и/или H_2O , т.е. с более высокой концентрацией CO_2 и/или H_2O , чем в потоке с высоким содержанием CO_2 до или после объединения с потоком с высоким содержанием метана, или в смеси CO_2/O_2 ;
- iii) удаление H_2O из указанного очищенного потока для получения указанного продукта CO_2 высокой степени чистоты.

При использовании по тексту настоящего документа термин «каталитическое окисление», как хорошо известно в данной области техники, применяется взаимозаменяемо с его аббревиатурой САТОХ и означает окисление горючих примесей в потоке с высоким содержанием CO_2 , таких как H_2 , H_2O , MeOH , CH_4 , CO и инертные вещества, такие как Ar , над катализатором в присутствии кислорода.

Катализатор(ы) на этапе САТОХ может(гут) быть выбран(ы) из вольфрама, ванадия, молибдена, платины и палладия в металлической форме и/или в форме оксида металла, нанесенных на носитель; или из ванадия, вольфрама, хрома, меди, марганца, молибдена, платины, палладия, родия или рутения в форме металла и/или оксида металла, нанесенного на носитель, выбранный из оксида алюминия, оксида титана, оксида кремния и церия и их комбинаций.

Рабочие температуры на этапе САТОХ находятся в диапазоне 100 - 600°C, например, 150 - 400°C или 200 - 350°C. Например, температура на входе составляет примерно 250°C, а температура на выходе примерно 350°C. Выход обычно используют для предварительного нагрева сырья, в настоящем изобретении таким сырьем является смесь CO_2/O_2 , в теплообменнике сырья/выходящего потока.

Согласно изобретению обогащенный метаном поток (CH_4), такой как поток природного газа, объединяют с указанным потоком с высоким содержанием CO_2 . Это позволяет лучше контролировать проскок водорода и кислорода. На этапе САТОХ кислород потребляется в результате реакции со всем водородом, а затем оставшийся кислород потребляется CH_4 , присутствующим в потоке с высоким содержанием CO_2 . Поток природного газа может, например, представлять собой часть углеводородного сырья, используемого для получения замещенного синтез-газа, что будет разъясняться ниже. Понятно, что поток с высоким содержанием CO_2 , поток с высоким содержанием метана и кислорода могут быть объединены различными способами для образования смеси CO_2/O_2 .

Таким образом, следует понимать, что на этапе i) выражение «с образованием смеси CO_2/O_2 » означает смесь CO_2/O_2 , которая также содержит углеводороды, например, CH_4 , водород и/или CO .

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения этап САТОХ осуществляют в два или более этапов с промежуточным добавлением кислорода. В конкретном варианте осуществления кислород подают путем разделения потока кислорода и подачи его на два или более этапов, т.е. путем параллельной подачи кислорода в установки САТОХ, например, путем смешивания кислорода с первым потоком, выходящим из первого этапа САТОХ перед поступлением на последующий или второй этап САТОХ. Это также позволяет лучше контролировать проскок водорода и кислорода из-за любого избытка водорода и/или кислорода.

При использовании по тексту настоящего документа термин «продукт CO_2 высокой степени чистоты» означает продукт CO_2 , имеющий чистоту до 99,8 об.% CO_2 или даже выше, например, 99,99 об.%. Следует понимать, что концентрация CO_2 в этом продукте CO_2 высокой степени чистоты выше, чем концентрация CO_2 в потоке с высоким содержанием CO_2 , содержащем углеводороды, водород и/или CO .

При использовании по тексту настоящего документа термин «поток с высоким содержанием CO_2 , содержащий углеводороды, водород и/или CO », означает поток со значительным содержанием CO_2 , например, 98 об.% или выше, который также содержит углеводороды, такие как CH_4 , а также как CO и H_2 . Например, менее 0,05 об.% CH_4 , менее 0,05 об.% CO и менее 2 об.% H_2 .

Поток с высоким содержанием CO_2 представляет собой поток со значительным содержанием CO_2 , в частности, как поясняется ниже, поток, отделенный от этапа мгновенного испарения низкого давления секции удаления диоксида углерода, и имеющий концентрацию CO_2 98 об.% или выше, например, 99 об.%.

Изобретение делает возможным окисление H_2 до H_2O и последующее удаление H_2O для снижения содержания H_2 в продукте CO_2 , а также окисление других компонентов, таких как углеводороды.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения на этапе iii) удаление H_2O включает подачу очищенного потока в линию охлаждения, включающую один или более блоков охлаждения для получения в результате этого охлажденного очищенного потока, и последующую подачу охлажденного очищенного потока на этап конденсации, т.е. минуя очищенный поток в сепаратор конденсата, за счет чего происходит отделение воды в виде конденсатной фазы. В конкретном варианте осуществления линия охлаждения включает в себя первый блок охлаждения для предварительного нагрева указанной смеси CO_2/O_2 перед этапом САТОХ, предпочтительно в теплообменнике сырья/выходящего потока. В конкретном варианте осуществления линия охлаждения дополнительно включает в себя блок охлаждения, использующий N_2 из воздухоразделительной установки (ВРУ), такой как теплообменник, использующий N_2 в качестве теплообменной среды.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения кислород вырабатывается в воздухоразделительной установке (ВРУ) и/или водно-паровой электролизной установке. Следовательно, ВРУ предпочтительно также обеспечивает смешивание кислорода с потоком с высоким содержанием CO_2 перед поступлением на этап каталитического окисления ii), а также для кислорода, используемого на этапе риформинга, причем этот этап риформинга включает автотермический риформинг (АТР). За счет этого есть возможность обеспечить

более качественную интеграцию и использование потоков, производимых в ВРУ, т.е. не только O_2 для АТР, но и N_2 в линии охлаждения. В другом варианте осуществления кислород, смешиваемый с потоком с высоким содержанием CO_2 , перед поступлением на этап каталитического окисления ii) образуется путем подачи водного сырья и его пропускания через установку электролиза, т.е. блок электролиза вода/пар. В конкретном варианте осуществления блок электролиза представляет собой блок электролиза с мембраной из щелочного/полимерного электролита, т.е. блок электролиза из щелочи/ПЭМ (блоки со щелочными элементами или блоки с полимерными элементами). В таком блоке электролиза используют воду. В другом конкретном варианте осуществления блок электролиза представляет собой блок электролиза твердого оксида. В таком блоке электролиза используют пар. Таким образом, возможно обеспечить более устойчивый способ и установку, поскольку энергия, необходимая для электролиза, может быть обеспечена возобновляемыми источниками, такими как энергия ветра и солнца.

Следует понимать, что термин «водное сырье» включает воду или пар. Также следует понимать, что термин вода/пар означает воду или пар.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения этап iii) дополнительно включает этап сушки, предпочтительно после осуществления указанного этапа конденсации. Этот этап сушки обеспечивает окончательное удаление воды с получением практически безводного очищенного потока. В конкретном варианте осуществления этап сушки осуществляют в блоке короткоциклового адсорбции. Это позволяет достичь наивысшей чистоты CO_2 без увеличения выбросов углерода в атмосферу. Блок короткоциклового адсорбции хорошо известен в данной области техники.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения поток с высоким содержанием CO_2 с этапа i) получают из секции удаления CO_2 , при этом указанная секция удаления CO_2 выполнена с возможностью получения прошедшего конверсию потока синтез-газа, в котором секция удаления CO_2 представляет собой блок аминовой промывки и содержит абсорбер CO_2 , отгонную секцию CO_2 и испарительный барабан низкого давления, из которого отделяют указанный поток с высоким содержанием CO_2 . Следовательно, в соответствии с этим вариантом осуществления поток с высоким содержанием CO_2 представляет собой поток продукта CO_2 , полученный на этапе мгновенного

испарения при низком давлении. Например, поток верхнего погона из испарительного барабана низкого давления, в основном содержащий двуокись углерода, может быть подвергнут разделению в сепараторе CO_2 для разделения потока с высоким содержанием CO_2 и потока конденсата, который может быть рециркулирован в барабан низкого давления с мгновенным испарением. В конкретном варианте осуществления этот поток с высоким содержанием CO_2 содержит, по меньшей мере, 98 об.% CO_2 , например, 98,5 об.% или 99 об.% CO_2 .

В секции удаления CO_2 , в частности, в блоке аминовой промывки, обычно перед этапом мгновенного испарения низкого давления желательно иметь этап мгновенного испарения высокого давления. Однако при этом в рассматриваемом варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения в секции удаления CO_2 отсутствует этап мгновенного испарения при высоком давлении. Это позволяет снизить сложность и затраты, связанные с секцией удаления CO_2 , поскольку испарительный барабан высокого давления (испарительный барабан ВД) можно исключить. Кроме того, несмотря на то, что при работе секции удаления CO_2 с испарителем высокого давления можно рециркулировать газ мгновенного испарения высокого давления обратно в колонну абсорбера CO_2 секции удаления CO_2 , остальные примеси попадают в поток с высоким содержанием CO_2 , отделенный от испарительного барабана низкого давления. В результате получают более низкую степень чистоты потока CO_2 по сравнению с потоком, полученным при использовании САТОХ в соответствии с настоящим изобретением. Испарительный газ ВД также можно сжигать с выделением CO_2 в атмосферу, но степень чистоты потока с высоким содержанием CO_2 все равно будет ниже, чем в настоящем изобретении.

Следовательно, при использовании каталитического окисления образующийся CO_2 , который в противном случае уносился бы в испаряющем газе высокого давления секции удаления CO_2 , улавливается потоком с высоким содержанием CO_2 , отделенным от испарительного барабана низкого давления, что увеличивает расход потока с высоким содержанием CO_2 и предотвратит увеличение выбросов CO_2 в атмосферу. Это особенно интересно для голубого водорода, где требуется свести к минимуму выбросы CO_2 . Другие методы очистки потока CO_2 , такие как адсорбция при переменном давлении, мембранная фильтрация или криогенная обработка, обеспечивают получение очищенного

потока и потока отходящих газов. Поток отходящих газов обычно сжигают, выделяя CO_2 в атмосферу.

В частности, для водородных установок, где важно довести до максимума степень улавливания CO_2 , например, при производстве голубого водорода, процесс САТОХ очищает CO_2 без увеличения выбросов углерода. Во всех других процессах образуется поток отходящих газов, в результате появления которого увеличиваются выбросы углерода при сжигании или необходимости какой-либо обработки.

Таким образом, в настоящем изобретении САТОХ используют для очистки CO_2 без увеличения выбросов углерода в установке.

По меньшей мере, часть испарительного газа низкого давления, например, в виде продувочного потока, подвергают каталитическому окислению, что также предотвращает накопление примесей. На этапе каталитического окисления примеси каталитически окисляются до CO_2 и H_2O . При окислении водорода в газе выделяется тепло, необходимое для этапа САТОХ. H_2O можно удалить из потока CO_2 посредством конденсации с последующей применяемой, при необходимости, сушкой в установке, такой как установка адсорбции с переменной температурой согласно описанию выше.

В еще одном варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения секция удаления CO_2 содержит испарительный барабан высокого давления, т.е. вверх по потоку от указанного испарительного барабана низкого давления, и способ дополнительно включает добавление водорода к указанному потоку с высоким содержанием CO_2 . Это позволяет предусмотреть секцию удаления CO_2 , способную генерировать поток с высоким содержанием CO_2 , выходящий из барабана низкого давления, а также поток испарительного газа высокого давления, который можно использовать, например, в пламенных нагревателях, применяемых для предварительного нагрева углеводородного сырья при риформинге. Добавление водорода к потоку с высоким содержанием CO_2 обеспечивает создание необходимого режима работы этапа(ов) САТОХ. Подходящий поток водорода представляет собой поток, полученный из потока с высоким содержанием H_2 , отводимого из секции удаления CO_2 , и/или поток водорода, полученный в результате электролиза воды/пара.

Продукт CO_2 высокой степени чистоты, полученный в рамках способа, предпочтительно улавливают и транспортируют, например, для секвестрации в геологических структурах, за счет чего уменьшаются выбросы CO_2 в атмосферу.

Предпочтительно, чтобы секция удаления CO_2 была включена в способ или установку для производства водорода, при этом синтез-газ, полученный в результате парового риформинга (в данном случае взаимозаменяемо используемого с термином риформинг), подвергают конверсии водяного газа с образованием указанного потока прошедшего конверсию синтез-газа, а затем CO_2 удаляют в секции удаления CO_2 .

Соответственно, в варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения этап i), т.е. этап, включающий образование потока с высоким содержанием CO_2 , содержащего углеводороды, водород и/или CO , включает:

- подачу углеводородного сырья в секцию риформинга и его конверсию в поток синтез-газа;
- отбор потока синтез-газа из секции риформинга и его подачу в секцию конверсии, конверсию синтез-газа на этапе высокотемпературной конверсии (ВТК) и, при необходимости, также на этапе среднетемпературной конверсии (СТК) и/или этапе низкотемпературной конверсии (НТК), с предоставлением прошедшего конверсию потока синтез-газа;
- подачу прошедшего конверсию потока синтез-газа из секции конверсии в секцию удаления CO_2 , соответственно указанный блок аминовой промывки, и отделение указанного потока с высоким содержанием CO_2 от указанного прошедшего конверсию потока синтез-газа, с предоставлением потока с высоким содержанием H_2 .

Таким образом, из секции удаления CO_2 образуется не только поток с высоким содержанием CO_2 , содержащий углеводороды, водород и/или CO , но также и поток с высоким содержанием H_2 .

При использовании по тексту настоящего документа, термин «поток с высоким содержанием H_2 » означает поток, содержащий 95 об.% или более, например, 98 об.% или более водорода, т.е. имеющий чистоту водорода выше 95 об.%, при этом баланс представляет собой незначительные количества углеродсодержащих соединений CH_4 , CO , CO_2 , а также инертные N_2 , Ar .

Синтез-газ обычно получают посредством риформинга углеводородного сырья либо паровым риформингом (ПРМ), вторичным риформингом, таким как автотермический риформинг (АТР), и двухэтапный риформинг с последовательным применением АТР и ПРМ. Преимущественно ПРМ представляет собой паровой риформинг с электрическим нагревом (э-ПРМ или, взаимозаменяемо, е-риформер), как, например, раскрыто в заявке заявителя на патент WO 2019/228797 A1. Автономная АТР, которая может также включать Применение установки предварительного риформинга, особенно подходит для получения потока с высоким содержанием H_2 в соответствии с изобретением.

Соответственно, в конкретном варианте осуществления секция риформинга включает автотермический риформинг (АТР). В другом конкретном варианте осуществления секция риформинга дополнительно включает предварительный риформинг указанного углеводородного сырья в одной или более установках предварительного риформинга перед его подачей в АТР.

Таким образом, предпочтительно в способе или установке не используют, т.е. отсутствует, блок парового риформинга метана (ПРМ) по ходу процесса перед АТР. Соответственно, риформинг может включать предварительный риформинг, но его осуществляют без первичного риформинга, т.е. без установки первичного риформинга. За счет этого достигается уменьшение размеров установки.

В конкретном варианте осуществления способ дополнительно включает предварительный нагрев указанного углеводородного сырья в одном или более пламенных нагревателях и подачу, по меньшей мере, части указанного потока с высоким содержанием H_2 в качестве углеводородного топлива в, по меньшей мере, один или более пламенных нагревателей.

Используя часть потока с высоким содержанием H_2 в качестве топлива, т.е. в качестве низкоуглеродистого водородного топлива, можно простым способом обезуглероживать углеводородное сырье, например, природный газ, в результате чего, по меньшей мере, 95% углерода улавливается, но при этом достигается высокая степень чистоты H_2 в потоке с высоким содержанием водорода.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения способ дополнительно включает блок гидрогенизации и блок абсорбции серы для кондиционирования углеводородного сырья, например, для удаления серы, перед

указанным предварительным риформингом или перед подачей на указанную АТР, а смешивание части потока с высоким содержанием H_2 , т.е. в виде H_2 -рецикла, с углеводородным сырьем перед подачей в блок гидрогенизации.

Понятно, что секция риформинга – это секция установки, включающая блоки до АТР включительно, то есть АТР или один, или более установок предварительного риформинга и АТР. Секция риформинга также может включать блок гидрирования и поглотитель серы перед одной или более установками предварительного риформинга и АТР.

Воздухоразделительная установка (ВРУ) выполнена с возможностью получения потока воздуха и производства потока кислорода, который затем подают по трубопроводу в АТР. Предпочтительно кислородсодержащий поток содержит пар, добавляемый в АТР в соответствии с вышеупомянутым вариантом осуществления. Примерами потока с содержанием окислителя являются кислород, смесь кислорода и пара, смеси кислорода, пара и аргона и воздух, обогащенный кислородом. В ВРУ также производится поток азота, который также может успешно использоваться в способе и установке по изобретению согласно разъяснению выше.

Температура синтетического газа, выходящего из АТР, находится в диапазоне 900 - 1100°C или 950 - 1100°C, как правило, в диапазоне 1000 - 1075°C. Горячий выходящий синтетический газ, который выходит из АТР (установки автотермического риформинга) содержит монооксид углерода, водород, диоксид углерода, пар, остаточный метан, а также различные другие компоненты, включая азот и аргон.

Установка автотермического риформинга (АТР) много раз описана и известна специалистам. Как правило, АТР включает горелку, камеру сгорания и неподвижный слой катализатора, которые расположены в огнеупорном корпусе высокого давления. АТР, например, пример описан в Главе 4 в “Studies in Surface Science and Catalysis”, том 152 (2004) под редакцией Andre Steynberg and Mark Dry, и обзоре, также представленном в “Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas – an overview of available processes”, Ib Dybkjær, Fuel Processing Technology 42 (1995) 85-107.

Предпочтительно пар добавляют по ходу процесса перед блоком ВТК. При необходимости, пар может добавляться после этапа высокотемпературной реакции конверсии, например, перед одним или более последовательными этапами средне- или низкотемпературной реакции конверсии и/или высокотемпературной реакции конверсии для повышения эффективности указанных последовательных этапов средне-, низко- и/или высокотемпературной реакции конверсии до максимума. Катализаторы и способ проведения ВТК, СТК и НТК хорошо известны в данной области техники.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения в способе отсутствует этап очистки водорода, такой как адсорбция при переменном давлении (АПД). Таким образом, нет необходимости заниматься удалением отходящих газов, т.е. отходящих газов АПД, например, посредством выжигания или сжигания в факелах, за счет чего обеспечивается дополнительное сокращение выбросов CO_2 . В конкретном варианте осуществления в способе отсутствует этап очистки водорода, такой как адсорбция при переменном давлении (АПД) после указанной секции удаления CO_2 . Таким образом, способ и/или установка дополнительно упрощаются, а размер установки уменьшается.

Во втором аспекте изобретения также предложена установка, т.е. технологическая установка, для производства потока продукта CO_2 высокой степени чистоты, при этом указанная установка содержит:

- трубопровод для смешивания потока кислорода, предпочтительно кислорода, полученного из воздуходелительной установки (ВРУ) и/или блока водно-парового электролиза, с потоком с высоким содержанием CO_2 , содержащим углеводороды, водород и/или CO ; и трубопровод для объединения потока с высоким содержанием метана (CH_4), такого как поток природного газа, с указанным потоком с высоким содержанием CO_2 , с образованием входящего газа, содержащего смесь диоксида углерода и кислорода;
- блок каталитического окисления (САТОХ), выполненный с возможностью получения указанного входящего газа, содержащего смесь диоксида углерода и кислорода, при этом указанный блок САТОХ содержит выходное отверстие для отвода отходящего газа в

виде очищенного потока, имеющего более высокую концентрацию CO_2 и/или H_2O ;

- линию охлаждения, выполненную с возможностью получения указанного отходящего газа из установки САТОХ, причем указанная линия охлаждения содержит один или более блоков охлаждения для охлаждения отходящего газа;
- сепаратор конденсата, выполненный с возможностью получения охлажденного таким образом отходящего газа и удаления H_2O , с образованием выходящего продукта, содержащего указанный продукт CO_2 высокой степени чистоты.

В третьем аспекте изобретения также предложено неожиданное Применение установки САТОХ для очистки потока с высоким содержанием CO_2 , содержащего углеводороды, водород и/или CO , который получают с помощью способа или установки для производства водорода, в частности из ее секции удаления CO_2 , не увеличивая при этом выбросы углерода из установки

В варианте осуществления согласно третьему аспекту изобретения указанный способ также включает следующее:

- подачу углеводородного сырья в секцию риформинга и его конверсия в поток синтез-газа;
- отбор потока синтез-газа из секции риформинга и его подачу в секцию конверсии, конверсию синтез-газа на этапе высокотемпературной конверсии (ВТК) и, при необходимости, также на этапе среднетемпературной конверсии (СТК) и/или этапе низкотемпературной конверсии (НТК), с предоставлением прошедшего конверсию потока синтез-газа;
- подачу прошедшего конверсию потока синтез-газа из указанной секции конверсии в секцию удаления CO_2 , причем используют блок аминовой промывки, и отделение указанного потока с высоким содержанием CO_2 от указанного прошедшего конверсию потока синтез-газа, с предоставлением потока с высоким содержанием H_2 .

В еще одном варианте осуществления согласно третьему аспекту изобретение также предусматривает установку для осуществления указанного

способа, т.е. установка включает секцию риформинга, секцию конверсии и указанную секцию удаления CO_2 .

Также целесообразно, чтобы способ или установка не включали блок очистки водорода, такой как блок адсорбции при переменном давлении (АПД), например, установка АПД после секции удаления CO_2 .

Необходимо понимать, что любые из вариантов осуществления изобретения и связанных с ним преимуществ могут использоваться в связи с любыми вариантами осуществления изобретения по второму и третьему аспектам изобретения и наоборот.

На прилагаемой Фигуре показана схема водородного способа на основе АТР и установки с дополнительной очисткой потока с высоким содержанием CO_2 в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения.

Со ссылкой на Фигуру 1 показана установка/способ 100, в которой углеводородное сырье 1, такое как природный газ, направляют в секцию риформинга, включающую блок 140 предварительного риформинга и установку АТР 110. Секция риформинга может также включать гидрогенизатор и блок абсорбции серы (не показан), расположенный по ходу процесса перед блоком 140 предварительного риформинга. Перед поступлением в гидрогенизатор углеводородный пар 1 смешивают с потоком 8^{'''} рециркуляции водорода, отводимым от потока 8 с высоким содержанием H_2 , полученного из расположенной далее по ходу процесса секции 170 удаления CO_2 . Перед поступлением в блок 140 предварительного риформинга углеводородное сырье 1 также смешивают с паром 13, и полученное прошедшее предварительный риформинг углеводородное сырье 2 подают в АТР 110, как и поток окислителя, образованный смешиванием кислорода 15 и пара 13. Пар также можно добавить отдельно, как показано на Фигуре. Поток кислорода 15 получают в воздухоразделительной установке (ВРУ) 145, в которую подают воздух 14. В АТР 110 осуществляют конверсию углеводородного сырья 2 в поток синтез-газа 3, который извлекают из АТР 110, а затем подают в секцию реакции конверсии. Такой синтетический газ выходит из АТР через выходную секцию с огнеупорной футеровкой и транспортную линию подачи в котлы-утилизаторы (не показана) избыточного тепла в синтетическом газе секции охлаждения технологического газа.

Секция реакции конверсии включает блок 115 высокотемпературной конверсии (ВТК), перед которым может добавляться дополнительное количество пара 13'. В секции реакции конверсии могут использоваться дополнительные блоки конверсии, например, блок 150 низкотемпературной конверсии (НТК). Добавочный или дополнительный пар также может добавляться по ходу процесса после блока 115 ВТК, но при этом по ходу процесса перед блоком 150 НТК для увеличения вышеуказанного отношения пара к углероду. В секции конверсии образуется поток 5 синтез-газа, прошедшего этап конверсии и обогащенного водородом, который затем подают в секцию 170 удаления CO_2 . Секция 170 удаления CO_2 включает поглотитель CO_2 и отгоночную секцию CO_2 (регенератор), которая отделяет поток 10 с высоким содержанием CO_2 , выходящий из испарительного барабана низкого давления (не показан) и содержащий, например, более 99 об.% CO_2 , и углеводороды, такие как CH_4 , а также CO и H_2 . Поток 8 с высоким содержанием H_2 , включающий, например, 98 об.% водорода или более, также отводят из секции 170. При необходимости, может быть получен испарительный газ 12 высокого давления из испарительного барабана высокого давления (не показан) секции 170 удаления CO_2 . Установка 100, которая показана на Фигуре, не имеет блок очистки водорода, такой как АПД.

Поток 8 с высоким содержанием H_2 разделяют на продукт 8" H_2 для поставки конечным потребителям, таким как нефтеперерабатывающие заводы, низкоуглеродистое водородное топливо 8", которое используют в пламенных нагревателях 135, и водородный рецикл 8" для смешивания с углеводородным сырьем 1. В пламенном нагревателе 135 осуществляют непрямой нагрев углеводородного сырья 1, а также, при необходимости, и углеводородного сырья 2.

Поток с высоким содержанием CO_2 10 сжимают (не показано), объединяют, т.е. смешивают с частью природного газа, подаваемого в линию 1 (не показана), или с отдельным потоком природного газа (не показан), и смешивают с потоком кислорода 15 из ВРУ, в результате чего образуется поток 17 смеси CO_2/O_2 . Смесь CO_2/O_2 предварительно нагревают в теплообменнике 180 для сырья/выходящего потока САТОХ, в результате чего образуется предварительно нагретый поток 18, который затем направляют в установку 190 САТОХ. Из установки 190 САТОХ каталитическое окисление осуществляют, например, над неподвижным слоем катализатора, что хорошо известно в данной области техники, и в результате этого

получают очищенный поток 19, имеющий более высокую концентрацию CO_2 и H_2O , чем поток 10 с высоким содержанием CO_2 , как до, так и после объединения с потоком с высоким содержанием метана, или выше, чем в потоках 17 и 18 смеси CO_2/O_2 . Этот очищенный поток 19 отводят и используют в качестве теплообменной среды в теплообменнике 180 сырья/выходящего потока. Охлажденный таким образом очищенный поток 20 далее охлаждают в линии 200 охлаждения, которая может включать воздушный и водяной охладитель CO_2 (не показаны), а также теплообменник, использующий в качестве охлаждающей среды азот 16 из ВРУ. Затем азот удаляют в виде потока 21, а воду удаляют из дополнительно охлажденного очищенного потока 22 в виде конденсированного потока 23 в сепараторе 210 конденсата, в результате чего образуется поток 24 продукта CO_2 высокой степени чистоты, концентрация CO_2 , в котором составляет, например, 99,9 об.% или 99,99 об.% или даже выше.

Формула изобретения

1. Способ получения продукта CO_2 высокой степени чистоты, включающий следующие этапы:

- i) предоставление потока с высоким содержанием CO_2 , содержащего углеводороды, водород и/или CO ; объединение его с потоком с высоким содержанием метана (CH_4), таким как поток природного газа; и смешивание его с кислородом, с образованием смеси CO_2/O_2 ;
- ii) подвергание смеси CO_2/O_2 этапу каталитического окисления, с получением очищенного потока с более высокой концентрацией CO_2 и/или H_2O , т.е. с более высокой концентрацией CO_2 и/или H_2O , чем в потоке с высоким содержанием CO_2 до или после объединения с потоком с высоким содержанием метана, или в смеси CO_2/O_2 ;
- iii) удаление H_2O из указанного очищенного потока для получения указанного продукта CO_2 высокой степени чистоты.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что этап каталитического окисления осуществляют в два или более этапов с промежуточным добавлением кислорода.

3. Способ по любому из пп. 1 - 2, **отличающийся тем**, что на этапе iii) удаление H_2O включает подачу очищенного потока в линию охлаждения, включающую один или более блоков охлаждения для получения в результате этого охлажденного очищенного потока, и последующую подачу охлажденного очищенного потока на этап конденсации.

4. Способ по п. 3, **отличающийся тем**, что линия охлаждения включает в себя блок охлаждения, использующий N_2 из воздухоразделительной установки (ВРУ).

5. Способ по любому из пп. 1 - 4, **отличающийся тем**, что кислород вырабатывается в воздухоразделительной установке (ВРУ) и/или в блоке водно-парового электролиза.

6. Способ по любому из пп. 1 - 5, **отличающийся тем**, что этап iii) дополнительно включает этап сушки, предпочтительно после осуществления указанного этапа конденсации.

7. Способ по п. 6, **отличающийся тем**, что этап сушки осуществляют в блоке короткоцикловой адсорбции.

8. Способ по любому из пп. 1 - 7, **отличающийся тем**, что поток с высоким содержанием CO_2 с этапа i) получают из секции удаления CO_2 , при этом указанная секция удаления CO_2 выполнена с возможностью получения прошедшего конверсию потока синтез-газа, в котором секция удаления CO_2 представляет собой блок аминовой промывки и содержит абсорбер CO_2 , отгонную секцию CO_2 и испарительный барабан низкого давления, из которого отделяют указанный поток с высоким содержанием CO_2 .

9. Способ по п. 8, **отличающийся тем**, что секция удаления CO_2 содержит испарительный барабан высокого давления, и способ дополнительно включает добавление водорода в указанный поток с высоким содержанием CO_2 .

10. Способ по любому из пп. 1 - 9, **отличающийся тем**, что этап i) включает:

- подачу углеводородного сырья в секцию риформинга и его конверсию в поток синтез-газа;
- отбор потока синтез-газа из секции риформинга и его подачу в секцию конверсии, конверсию синтез-газа на этапе высокотемпературной конверсии (ВТК) и, при необходимости, также на этапе среднетемпературной конверсии (СТК) и/или этапе низкотемпературной конверсии (НТК), с предоставлением прошедшего конверсию потока синтез-газа;
- подачу прошедшего конверсию потока синтез-газа из секции конверсии в секцию удаления CO_2 , соответственно указанный блок аминовой промывки, и отделение указанного потока с высоким содержанием CO_2 от указанного прошедшего конверсию потока синтез-газа, с предоставлением потока с высоким содержанием H_2 .

11. Способ по п. 10, **отличающийся тем**, что секция риформинга включает установку автотермического риформинга (АТР) и, при необходимости, также предварительный риформинг указанного углеводородного сырья в одной или более установках предварительного риформинга перед его подачей в АТР.

12. Способ по любому из пп. 10 - 11, дополнительно включающий предварительный нагрев указанного углеводородного сырья в одном или более пламенных нагревателях и подачу, по меньшей мере, части указанного потока с высоким содержанием H_2 в качестве углеводородного топлива в, по меньшей мере, один или более пламенных нагревателей.

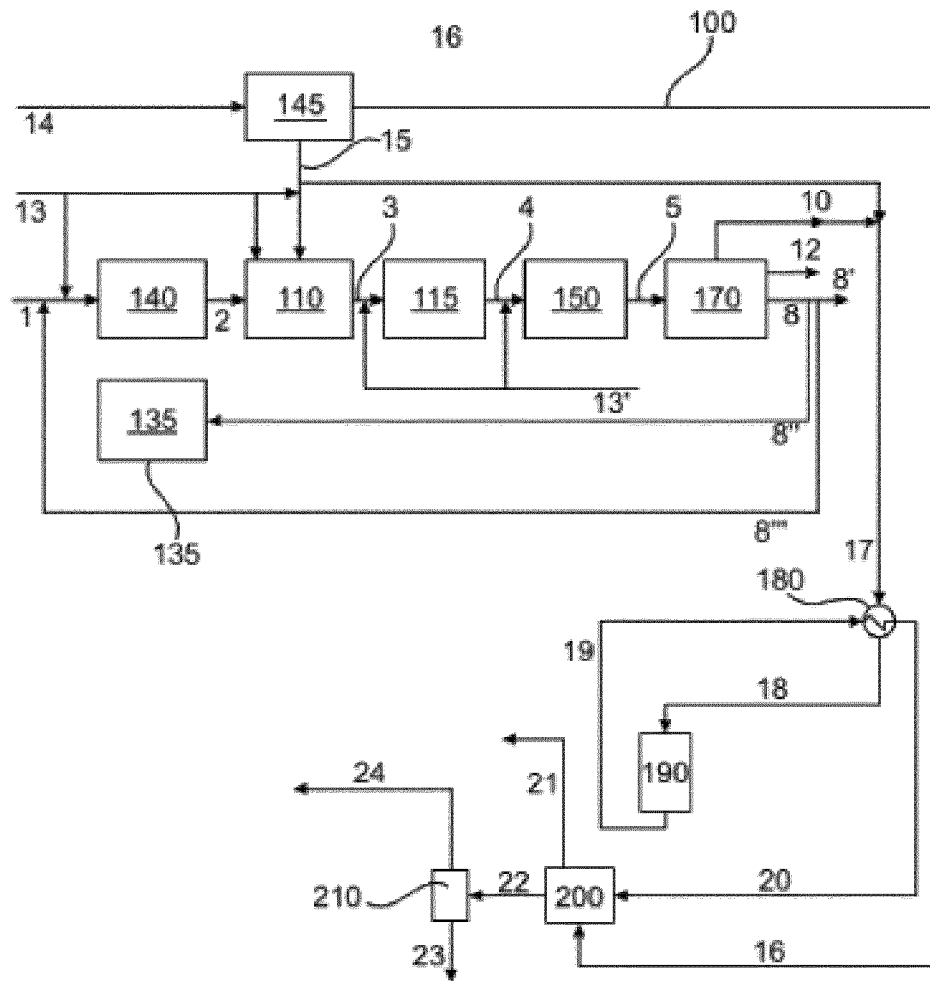
13. Способ по любому из пп. 1 - 12, **отличающийся тем**, что в способе отсутствует этап очистки водорода, такой как адсорбция при переменном давлении (АПД), например, АПД после указанной секции удаления CO_2 .

14. Установка для производства потока продукта CO_2 высокой степени чистоты, при этом указанная установка содержит:

- трубопровод для смешивания потока кислорода, предпочтительно кислорода, полученного из воздухоразделительной установки (ВРУ) и/или блока водно-парового электролиза, с потоком с высоким содержанием CO_2 , содержащим углеводороды, водород и/или CO ; и трубопровод для объединения потока с высоким содержанием метана (CH_4), такого как поток природного газа, с указанным потоком с высоким содержанием CO_2 , с образованием входящего газа, содержащего смесь диоксида углерода и кислорода;
- блок каталитического окисления (САТОХ), выполненный с возможностью получения указанного входящего газа, содержащего смесь диоксида углерода и кислорода, при этом указанный блок САТОХ содержит выходное отверстие для отвода отходящего газа в виде очищенного потока, имеющего более высокую концентрацию CO_2 и/или H_2O ;
- линию охлаждения, выполненную с возможностью получения указанного отходящего газа из установки САТОХ, причем указанная линия охлаждения содержит один или более блоков охлаждения для охлаждения отходящего газа;

- сепаратор конденсата, выполненный с возможностью получения охлажденного таким образом отходящего газа и удаления H_2O , с образованием выходящего продукта, содержащего указанный продукт CO_2 высокой степени чистоты.

15. Применение установки SATOX для очистки потока с высоким содержанием CO_2 , содержащего углеводороды, водород и/или CO , который получают с помощью способа или установки для производства водорода, в частности, из ее секции удаления CO_2 , не увеличивая при этом выбросы углерода из установки.



Фиг. 1