

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **048208**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.11.07

(21) Номер заявки
202390625

(22) Дата подачи заявки
2021.09.17

(51) Int. Cl. **C01B 3/16** (2006.01)
C01B 3/38 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)
C10K 3/02 (2006.01)
C25B 1/04 (2021.01)

(54) **ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ПОТОКА ГАЗА, СОДЕРЖАЩЕГО МОНООКСИД УГЛЕРОДА**

(31) **2016417.4**

(32) **2020.10.16**

(33) **GB**

(43) **2023.06.09**

(86) **PCT/GB2021/052422**

(87) **WO 2022/079408 2022.04.21**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ДЖОНСОН МАТТИ ДЭЙВИ
ТЕКНОЛОДЖИЗ ЛИМИТЕД (GB)**

(72) Изобретатель:
**Клэкстон Генри Артур, Кук Амелия
Лорна Сольвейг, Маккенна Марк
Джозеф (GB)**

(74) Представитель:
**Нагорных И.М. (RU), Дунай Д.М.
(BY), Куликова Т.А. (RU)**

(56) **US-A1-2009313886
US-A1-2013034478
WO-A1-2020114899**

(57) Описан процесс получения потока газа, содержащего монооксид углерода, включающий этапы (a) подачи газовой смеси, содержащей диоксид углерода и водород, в горелку, расположенную в сосуде обратной конверсии водяного газа, и сжигания смеси с достехиометрическим количеством потока газообразного кислорода с образованием сжигаемой газовой смеси, содержащей монооксид углерода, диоксид углерода, водород и пар; (b) пропускания сжигаемой газовой смеси через слой катализатора обратной конверсии водяного газа, расположенный в сосуде обратной конверсии водяного газа, с образованием неочищенной газопродуктовой смеси, содержащей монооксид углерода, пар, водород и диоксид углерода; (c) охлаждения неочищенной газопродуктовой смеси до температуры ниже точки росы и извлечения конденсата с образованием обезвоженного газообразного продукта; (d) удаления диоксида углерода из обезвоженного газообразного продукта в установке для удаления диоксида углерода с образованием потока газа, содержащего монооксид углерода; и (e) объединения диоксида углерода, извлеченного в установке для удаления диоксида углерода, с газовой смесью, содержащей водород и диоксид углерода и подаваемой в сосуд обратной конверсии водяного газа.

B1

048208

048208

B1

Данное изобретение относится к процессу получения потока газа, содержащего монооксид углерода, из сырьевого газа, содержащего диоксид углерода и водород, с помощью реакции обратной конверсии водяного газа.

Потоки газа, содержащие монооксид углерода, можно использовать в процессах синтеза различных химических веществ, включая углеводороды и оксигенаты, такие как спирты.

Реакцию обратной конверсии водяного газа можно изобразить следующим образом:



Процесс обратной конверсии водяного газа протекает легче при высоких температурах.

В WO 2019/175476 A1 описан способ получения монооксида углерода за счет объединения кислорода с потоком диоксида углерода с образованием смеси на основе диоксида углерода, объединения смеси на основе диоксида углерода с потоком на основе водорода с образованием газообразного сырья, подачи потока, содержащего углеводороды, в поток на основе водорода перед подачей смеси на основе диоксида углерода и подачи газообразного сырья в реактор, содержащий по меньшей мере один катализатор. Газообразный поток обрабатывают с помощью частичного окисления в реакторе таким образом, что диоксид углерода вступает в реакцию с водородом в реакторе в присутствии кислорода и образуется тепло.

В WO 2020/114899 A1 описан процесс для выполнения реакции обратной конверсии водяного газа при повышенной температуре в реакционном сосуде, причем катализатор не присутствует в реакционном сосуде, посредством введения диоксида углерода, водорода и кислорода по отдельности в реакционный сосуд, при этом водород и кислород вводят в реакционный сосуд через горелку так, что температура в реакционном сосуде поддерживается в диапазоне от 1000 до 1500°C за счет изменения молярного соотношения водорода и кислорода. Однако этот процесс увеличивает количество дополнительного водорода, который необходимо сжигать в рамках процесса для поддержания теплового баланса.

Авторы изобретения обнаружили улучшенный способ для более эффективного выполнения реакции обратной конверсии водяного газа с удовлетворительной конверсией для получения потока газа, содержащего монооксид углерода.

Соответственно, в изобретении предложен процесс получения потока газа, содержащего монооксид углерода, включающий этапы (a) подачи газовой смеси, содержащей диоксид углерода и водород, в горелку, расположенную в сосуде обратной конверсии водяного газа, и сжигания смеси с достехиометрическим количеством потока газообразного кислорода с образованием сжигаемой газовой смеси, содержащей монооксид углерода, диоксид углерода, водород и пар; (b) пропускания сжигаемой газовой смеси через слой катализатора обратной конверсии водяного газа, расположенный в сосуде обратной конверсии водяного газа, с образованием неочищенной газопродуктовой смеси, содержащей монооксид углерода, пар, водород и диоксид углерода; (c) охлаждения неочищенной газопродуктовой смеси до температуры ниже точки росы и извлечения конденсата с образованием обезвоженного газообразного продукта; (d) удаления диоксида углерода из обезвоженного газообразного продукта в установке для удаления диоксида углерода с образованием потока газа, содержащего монооксид углерода; и (e) объединения диоксида углерода, извлеченного в установке для удаления диоксида углерода, с газовой смесью, содержащей водород и диоксид углерода и подаваемой в сосуд обратной конверсии водяного газа.

В изобретении дополнительно обеспечена система для получения потока газа, содержащего монооксид углерода, посредством процесса.

В процессе поток диоксида углерода и поток водорода объединяют с образованием сырьевой газовой смеси. При необходимости часть водорода можно подавать отдельно в сосуд обратной конверсии водяного газа. При необходимости часть диоксида углерода можно подавать отдельно в сосуд обратной конверсии водяного газа.

Водород сжигают в сосуде обратной конверсии водяного газа для получения тепла для реакции обратной конверсии водяного газа. Соответственно, необходимо обеспечить избыток водорода относительно диоксида углерода так, чтобы после сгорания оставалось достаточно водорода для протекания реакции в присутствии катализатора обратной конверсии водяного газа. Избыток водорода также требуется по причине потенциального конечного использования газа, содержащего монооксид углерода, в синтезе углеводородов по методу Фишера-Тропша, причем отношение $\text{H}_2:\text{CO}$ должно составлять приблизительно 2:1. Молярное соотношение водорода и диоксида углерода в газовой смеси, подаваемой в горелку, включая рециркулированный диоксид углерода, может находиться в диапазоне от 1:1 до 5:1. Соотношение может варьироваться в зависимости от конверсии диоксида углерода, достигаемой в установке обратной конверсии водяного газа, и необходимого соотношения водорода и монооксида углерода для последующего процесса.

Газовая смесь, содержащая диоксид углерода и водород, подаваемая в горелку, включая диоксид углерода, извлеченный на этапе (d), может содержать от 15 до 50% по объему, предпочтительно от 25 до 40% по объему диоксида углерода. Газовая смесь, содержащая диоксид углерода и водород и подаваемая в горелку, предпочтительно содержит менее 10% по объему всех других газов, таких как пар, азот, монооксид углерода и метан.

Можно использовать любой приемлемый источник диоксида углерода. Таким образом, поток диок-

сида углерода может представлять собой поток, извлеченный из традиционной установки аммиака, в которой используют углеводородное или углеродсодержащее сырье, или поток диоксида углерода можно извлекать из дымового газа печи или бойлера, причем печь или бойлер нагревают посредством сжигания ископаемого топлива, такого как природный газ или уголь, биомассы или углеродсодержащих отходов, таких как пластмассы. Альтернативно диоксид углерода может представлять собой поток, отделенный от воздуха или морской воды.

Газовая смесь, содержащая водород и диоксид углерода, дополнительно содержит по меньшей мере часть извлеченного диоксида углерода, полученного из установки для удаления диоксида углерода.

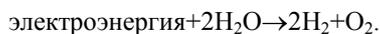
Можно использовать любой приемлемый источник водорода. Можно использовать более одного источника водорода. В процессе предпочтительно используют водород на основе неископаемого топлива. Соответственно, водород можно получать каталитическим или некаталитическим частичным окислением биомассы или пластмасс, необязательно с последующим паровым риформингом газообразных продуктов частичного окисления. Альтернативно водород можно обеспечивать посредством разделения воды. Предпочтительно водород представляет собой электролитический водород, например водород, образованный в результате электролиза воды. Промежуточное хранилище водорода можно использовать для уменьшения любого непостоянства получения водорода из электролиза.

Можно использовать любой приемлемый источник кислорода. Чистота кислорода может составлять по меньшей мере 94% по объему, предпочтительно по меньшей мере 98% по объему или 99% по объему, для минимизации содержания инертных газов, таких как азот, в продуктивном потоке монооксида углерода. В отличие от WO 2019/175476 не требуется объединять кислород с потоком диоксида углерода. Кислород можно извлекать из воздуха с использованием установки разделения воздуха (ASU), которую можно приводить в действие с помощью возобновляемых источников энергии или пара, выработанного в бойлере, работающем на конвертированном газе, или других источников, в том числе из последующих процессов. Предпочтительно кислород содержит электролитический кислород, например кислород, образованный в результате электролиза воды. При необходимости к кислороду можно добавлять пар.

Таким образом, водород и кислород для процесса предпочтительно получают с использованием установки электролиза, к которой подсоединен источник воды. Вода может включать конденсат, извлеченный из неочищенной газопродуктовой смеси, и/или может содержать воду, извлеченную из расположенной ниже по потоку установки для конверсии, такой как установка синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша. При необходимости воду можно обрабатывать для удаления загрязнителей, таких как органические соединения или соли, которые нежелательным образом влияют на установку электролиза.

Необходимо, чтобы электричество для установки электролиза не получали посредством сжигания ископаемого топлива. Электрическую энергию для электролиза можно получать из ядерной энергии или предпочтительно из возобновляемых источников энергии, таких как фотоэлектрическая солнечная энергия, энергия ветра, энергия приливов, гидроэнергия или гидроэлектричество, морские источники энергии, геотермальная энергия и/или биомасса. Электричество для электролиза можно также обеспечивать с использованием турбины, приводимой в действие паром, вырабатываемым с использованием тепла, извлеченного из газопродуктовых потоков, созданных посредством частичного окисления биомассы или пластмассовых отходов. Электрическую энергию можно хранить в промежуточном оборудовании, таком как гидроаккумулирующая или аккумуляторная система хранения, для обеспечения более стабильной подачи электрической энергии в установку электролиза.

Установка электролиза, как правило, содержит один или более электролизеров, которые работают в соответствии с общей формулой:



Электролиз - это процесс химического разложения воды с получением кислорода и водорода под воздействием электрического тока. В одной конфигурации в процессе можно использовать щелочной электролиз. Щелочной электролиз можно выполнять при температурах ниже 200°C посредством объединения воды с гидроксидом калия, концентрация которого может варьироваться в зависимости от температуры (как правило, от 25 мас.% при 80°C до 40 мас.% при 160°C). Гидроксид калия является более предпочтительным, чем гидроксид натрия, по существу из-за большей проводимости при эквивалентном уровне температуры. Альтернативно можно использовать мембранные электролизеры с полимерным электродом. Альтернативно в процессе можно использовать высокотемпературный электролиз. Высокотемпературный электролиз выполняют при высокой температуре (от 700 до 900°C) и пониженном давлении. Высокотемпературный электролиз более эффективен, чем процесс при температуре окружающей среды, поскольку часть энергии, необходимой для реакции, поступает через тепло, которое часто дешевле, чем электричество, а реакции электролиза имеют лучший выход при высокой температуре. С помощью высокотемпературного электролиза можно также обеспечивать конверсию диоксида углерода в монооксид углерода. Монооксид углерода можно преимущественно использовать для добавления к синтез-газу, подаваемому в установку Фишера-Тропша, расположенную ниже по потоку.

Потоки диоксида углерода и водорода или газовую смесь, содержащую диоксид углерода и водород, можно при необходимости сжимать до давления в диапазоне от 0,8 до 4 МПа или необязательно 5 МПа (манометрическое), предпочтительно от 1,2 до 3,2 МПа.

Необходимо обеспечить поток кислорода под давлением выше давления газовой смеси, подаваемой в горелку, например до 8 бар выше давления газовой смеси, подаваемой в горелку, поскольку это создает разность скоростей и способствует смешиванию в пламени горелки. При необходимости поток кислорода можно предварительно нагревать для улучшения сгорания.

Потоки газа, подаваемые в сосуд обратной конверсии водяного газа, можно предварительно нагревать до сжатия, но предпочтительно после него. Температура предварительного нагрева сырьевых газов для сосуда обратной конверсии водяного газа может находиться в диапазоне от 400 до 1000°C или от 450 до 800°C для поддержания сгорания. Потоки водорода и диоксида углерода можно предварительно смешивать перед предварительным нагревом или предварительным нагревом и сжатием. Предварительный нагрев сырья до температур предварительного нагрева можно осуществлять посредством теплообмена с неочищенной газопродуктовой смесью и/или посредством парового нагрева, или с помощью пламенного нагревателя, или электрического нагрева, или с помощью комбинации двух или более этих вариантов. Предпочтительно сырьевую газовую смесь, содержащую диоксид углерода и водород, нагревают посредством теплообмена с неочищенной газопродуктовой смесью.

Хотя по существу предпочтительно минимизировать пар, подаваемый в сосуд обратной конверсии водяного газа, преимущество может иметь добавление пара в поток газообразного кислорода, особенно во время запуска или отключения процесса, чтобы безопасно переходить между фазами работы. Количество пара в потоке кислорода может находиться в диапазоне от 0 до 50% по объему.

Количество кислорода, подаваемого в горелку, является достехиометрическим, т.е. количества кислорода недостаточно для сгорания всего водорода в газовой смеси. При сгорании водорода затрачивается две молекулы водорода на каждую молекулу кислорода. Следовательно, молярное соотношение кислорода и водорода ($O_2:H_2$), как правило, меньше 0,5:1 и может находиться в диапазоне от 0,02 до 0,2:1 или от 0,05 до 0,15:1.

Кислород и газовую смесь, содержащую диоксид углерода и водород, подают в горелку, расположенную в сосуде обратной конверсии водяного газа. Можно использовать горелку любой конструкции, такие как горелки, используемые в установках автотермического или вторичного парового риформинга. Потоки можно подавать в одной точке или во множестве точек. Предпочтительными являются конструкции горелки, в которых газовую смесь подают в область горловины сосуда обратной конверсии водяного газа, а кислород подают в центральный трубопровод, проходящий через область горловины и сообщаемый с зоной горения. При сгорании образуется пламя в зоне горения, расположенной выше по потоку от катализатора обратной конверсии водяного газа в сосуде обратной конверсии водяного газа. Локализованные условия в секции сгорания, особенно в области фронта пламени, можно регулировать посредством управления кинетической энергией потоков окислителя и газа. Сосуд обратной конверсии водяного газа можно сориентировать таким образом, чтобы зона горения располагалась выше слоя катализатора обратной конверсии водяного газа. Такие конфигурации используют в сосудах автотермического или вторичного парового риформинга, и их можно использовать в настоящем процессе, который можно называть автотермической обратной конверсией водяного газа (ARWGS). Однако можно использовать другие конфигурации горелки и катализатора.

Сосуд обратной конверсии водяного газа содержит две реакционные зоны. Первая зона, т.е. зона горения, ограничена областью между горелкой и входом в слой катализатора. Горелка в сосуде обратной конверсии водяного газа может располагаться в области горловины и сообщаться со свободным поровым пространством, например в форме усеченного конуса или цилиндра, с вертикальной осью. В этой зоне происходит смешивание технологического газа с технологическим окислителем и потребление кислорода, который присутствует в количестве ниже стехиометрического соотношения. Вторая реакционная зона ограничена слоем катализатора обратной конверсии водяного газа. Эта зона, как правило, имеет форму цилиндра с вертикальной осью. Целью конструкции сосуда обратной конверсии водяного газа является уменьшение колебаний температуры и состава потока технологического газа, выходящего из первой реакционной зоны и входящего во вторую реакционную зону. Неоднородные условия могут стать причиной повреждения катализатора и/или потери активности катализатора. Чтобы получать однородную газовую смесь на входе в катализатор, необходимо тщательно смешивать технологический газ с технологическим окислителем. В реакторах на основе кислорода массовый расход окислителя намного меньше, чем у технологического газа. Для диспергирования окислителя с относительно меньшим расходом в поток технологического газа с относительно большим расходом необходимо увеличивать скорость окислителя до большего значения. Предпочтительным подходом является использование горелки, установленной в области цилиндрической горловины сосуда над зоной горения, упомянутой выше. Размеры горелки и горловины выбирают для стабилизации пламени на горелке и для улучшения смешивания между потоками технологического окислителя и технологического газа. Газовую смесь нагревают посредством сгорания до температуры, как правило, в диапазоне от 800 до 1300°C. Потребление кислорода происходит в зоне горения. Впоследствии нагретую газовую смесь, содержащую монооксид углерода, диоксид углерода, пар и непрореагировавший водород, пропускают через слой катализатора обратной конверсии водяного газа, расположенный внутри сосуда обратной конверсии водяного газа ниже по потоку от горелки.

Катализатор обратной конверсии водяного газа может представлять собой любой приемлемый ка-

тализатор на основе оксида переходного металла, например катализатор на основе оксида никеля, оксида железа или оксида хрома, но можно использовать другие катализаторы, используемые в качестве катализаторов обратной конверсии водяного газа. Предпочтительно катализатор представляет собой катализатор на основе оксида никеля. Такие катализаторы активны для катализатора обратной конверсии водяного газа, но преимущественно будут также для углеводородов парового риформинга, которые могут присутствовать в сырьевой газовой смеси. Таким образом, катализатор предпочтительно содержит оксид никеля на приемлемой подложке из жаростойкого оксида металла. Подложка из жаростойкого оксида металла может содержать оксид циркония, оксид алюминия, алюминат кальция, алюминат магния, оксид титана, оксид магния или их смеси. Более предпочтительно катализатор содержит оксид никеля на цирконии, оксид никеля на альфа-оксиде алюминия, оксид никеля на алюминате кальция или оксид никеля на алюминате магния. Содержание никеля может находиться в диапазоне от 3 до 20 мас.%, выраженном как NiO.

Катализатор обратной конверсии водяного газа может представлять собой твердые частицы, например в виде формованных элементов, таких как пеллеты, кольца или экструдаты, которые могут быть лепестковыми или желобчатыми. Каталитически активный металл, например никель, можно распределять по всем частицам катализатора или размещать только в пределах упроченного слоя толщиной от 200 до 1000 мкм на поверхности жаростойкой подложки. Альтернативно катализатор может содержать одну или более монолитных подложек, таких как металл или керамическая пена, или соты, которые являются опорой для каталитически активного металла. Предпочтительно катализатор представляет собой катализатор из частиц, более предпочтительно цилиндр с 4 отверстиями, в частности лепестковый или желобчатый, для обеспечения увеличенной площади геометрической площади поверхности (GSA) по сравнению со сплошным цилиндром аналогичных размеров без увеличения падения давления. Предпочтительны катализаторы, имеющие геометрическую площадь поверхности в диапазоне 400-550 м на кубический метр.

При необходимости можно наносить слой шариков, пеллет или пластинок циркония поверх катализатора для защиты поверхности катализатора от неоднородностей в потоке сжигаемого газа. Преимущество обеспечения этого слоя заключается в предотвращении повреждений поверхности слоя катализатора.

За счет регулирования температуры предварительного нагрева и количества кислорода, подаваемого в горелку, можно регулировать температуру на выходе сосуда обратной конверсии водяного газа. Температура на выходе может находиться в диапазоне от 700 до 1050°C, предпочтительно от 750 до 950°C.

Помимо получения потока газообразного монооксида углерода посредством реакции обратной конверсии водяного газа, сосуд обратной конверсии водяного газа с приемлемым выбранным катализатором также можно использовать для конверсии отходящих газов из последующих процессов в монооксид углерода. Таким образом, в сосуд обратной конверсии водяного газа можно также подавать углеводороды, или оксигенаты, или предпочтительно предварительно конвертированную газовую смесь, полученную из углеводородов или оксигенатов, которые не содержат углеводородов выше метана. Использование предварительно конвертированных газовых смесей является предпочтительным, поскольку оно снижает риск нежелательного образования углерода в сосуде обратной конверсии водяного газа или на катализаторе обратной конверсии водяного газа.

Предриформинг можно выполнять посредством пропускания сырьевого газа, содержащего газовый поток, включающий углеводороды или оксигенаты, смешанного с приемлемым количеством пара, через сосуд предриформинга, содержащий неподвижный слой катализатора предриформинга. Введение пара можно осуществлять посредством прямого нагнетания пара и/или посредством насыщения сырьевого газа за счет контакта с потоком нагретой воды. Нагретая вода может содержать конденсированную воду из последующего процесса, содержащую растворимые органические соединения. Альтернативно пар, используемый для прямого нагнетания, могли использовать для удаления органических соединений из конденсированной воды из последующего процесса. Таким образом, органические соединения можно конвертировать в водород и оксиды углерода в установке предриформинга и уменьшать затраты на очистку сточных вод для последующего процесса. Можно предусмотреть такое количество вводимого пара, чтобы обеспечивать соотношение пара и углерода от 1:1 до 5:1, предпочтительно от 1:1 до 3:1, т.е. от 1 до 3 моль пара на 1 моль атомов углерода, содержащихся в углеводородах в сырьевом газе для установки предриформинга. Сырьевой газ для установки предриформинга, как правило, при входной температуре в диапазоне 350-650°C, более предпочтительно 350-500°C можно пропускать адиабатически сквозь слой катализатора парового риформинга, такого как никелевый катализатор парового риформинга, имеющий высокое содержание никеля, например более 40 мас.%. Во время этапа адиабатического предриформинга любые углеводороды выше метана реагируют с паром, давая смесь метана, оксидов углерода и водорода.

Газовую смесь, содержащую водород и монооксид углерода, можно объединять с потоком, содержащим углеводороды или оксигенаты, или потоком предварительно конвертированного газа и предварительно нагревать выше по потоку от горелки. Альтернативно поток, содержащий углеводороды или оксигенаты, или поток предварительно конвертированного газа можно предварительно нагревать и пода-

вать отдельно в горелку.

В некоторых вариантах осуществления в сосуд обратной конверсии водяного газа можно подавать газовую смесь, содержащую метан и диоксид углерода и полученную посредством предриформинга остаточного газа Фишера-Тропша и необязательно неконденсируемых углеводородов, извлекаемых из последующего процесса Фишера-Тропша, например из установки обогащения продуктов Фишера-Тропша, такой как установка гидрокрекинга.

Неочищенная газопродуктовая смесь из сосуда обратной конверсии водяного газа содержит пар, образованный в результате реакции обратной конверсии водяного газа, и, возможно, пар, добавленный с сырьевыми газами. Воду можно извлекать из неочищенной газопродуктовой смеси посредством охлаждения газопродуктовой смеси до температуры ниже точки росы и отделения конденсата, например с использованием одного или более традиционных газожидкостных сепараторов. Удаление конденсата воды из неочищенной газопродуктовой смеси приводит к образованию обезвоженного газообразного продукта. Охлаждение можно выполнять посредством выработки пара и/или предварительного нагрева одного или более из потока водорода, потока диоксида углерода, смешанного газового потока, содержащего водород и диоксид углерода, и необязательно предварительно реформированного сырьевого газа и продукта установки предриформинга, при наличии. Кроме того, можно выполнять дополнительное охлаждение с помощью холодной воды и/или воздуха. Технологический пар, генерируемый охлаждением, можно использовать на этапе предриформинга, или в последующих процессах, и/или для выработки энергии.

При необходимости конденсированную воду можно возвращать по меньшей мере частично в процесс. Конденсат можно использовать, после обработки, если это необходимо, в качестве подпиточной воды для бойлера. Дополнительно или альтернативно конденсат, необязательно после очистки для использования загрязнителей, можно подавать в установку электролиза, используемую для генерации водорода для процесса. Соответственно, в некоторых вариантах осуществления поток воды, извлеченный из неочищенной газопродуктовой смеси, можно подавать в установку электролиза. Конденсат можно также использовать, после обработки, если это необходимо, в качестве подпиточной воды для бойлера.

Неочищенная газопродуктовая смесь содержит диоксид углерода, который удаляют из обезвоженного газообразного продукта с использованием установки для удаления диоксида углерода. Большую часть диоксида углерода можно отделять с помощью мембраны, твердого абсорбента или предпочтительно системы промывки, такой как система, работающая за счет контакта противотока неочищенной газопродуктовой смеси или обезвоженного газообразного продукта с абсорбирующей жидкостью над насадкой в башне. Абсорбирующая жидкость может представлять собой физический растворитель, такой как карбонат калия (продаваемый в виде процесса Benfield), метанол (продаваемый в виде процесса Recisol), или гликоли (продаваемые в виде процесса Selexol), или химические растворители, такие как амины. Таким образом, установка для удаления диоксида углерода может включать один или более сосудов, образующих систему физической промывки или систему реакционной промывки, предпочтительно систему реакционной промывки, в частности аминую систему промывки. Диоксид углерода можно удалять с помощью традиционной установки извлечения кислого газа (AGRU). В традиционной AGRU поток обезвоженного газа приводят в контакт с потоком приемлемой абсорбирующей жидкости, такой как амин, например водный раствор, содержащий моноэтаноламин (MEA), метилдиэтаноламин (MDEA) или диметилэтаноламин (DMEA), в частности метилдиэтаноламин (MDEA), так, что жидкость поглощает диоксид углерода с получением насыщенной абсорбирующей жидкости и потока газа с пониженным содержанием диоксида углерода. Впоследствии насыщенную абсорбирующую жидкость регенерируют посредством нагревания и/или уменьшения давления для десорбции диоксида углерода и получения регенерированной абсорбирующей жидкости, которую впоследствии возвращают на стадию абсорбции диоксида углерода. Тепло от регенерации насыщенного абсорбента можно извлекать в рамках процесса. Например, часть неочищенной газопродуктовой смеси или пара, полученного посредством охлаждения неочищенной газопродуктовой смеси, можно использовать для нагрева насыщенного абсорбента.

Альтернативно вместо промывки аминами можно использовать холодный метанол или гликоль аналогично амину для удаления диоксида углерода.

Извлеченный диоксид углерода, полученный из установки для удаления диоксида углерода, предпочтительно повторно сжимают при необходимости и возвращают в сосуд обратной конверсии водяного газа для увеличения общей конверсии в монооксид углерода.

Извлеченный диоксид углерода можно объединять с сырьевым диоксидом углерода, сырьевым газообразным водородом или газовой смесью, содержащей водород и монооксид углерода, перед предварительным нагревом. Его предпочтительно комбинируют с потоком сырьевого диоксида углерода перед сжатием.

За счет удаления диоксида углерода из обезвоженного газообразного продукта получают поток газа, содержащий монооксид углерода. В газообразном продукте также будет присутствовать водород в количестве, зависящем от избытка водорода, подаваемого в сосуд обратной конверсии водяного газа. Кроме того, могут присутствовать небольшие количества диоксида углерода, метана и инертных газов, таких как азот, но это не требуется для предотвращения их накопления в последующих процессах, особенно там, где газообразный продукт необходимо использовать для получения углеводородов Фишера-

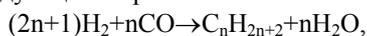
Тропша. Дополнительно могут также присутствовать небольшие количества ядов катализатора, таких как аммиак, цианид водорода и соединения серы, такие как сероводород. Соответственно, можно предусмотреть одну или более установок очистки ниже по потоку от установки для удаления диоксида углерода.

Поток газа, содержащий монооксид углерода, из текущего процесса содержит монооксид углерода и водород. Молярное соотношение водорода и монооксида углерода может находиться в диапазоне от 1,0 до 2,5:1, предпочтительно от 1,2 до 2,5:1, более предпочтительно от 1,6 до 2,2, что, в частности, приемлемо для синтеза углеводородов посредством реакции Фишера-Тропша.

В предпочтительном варианте использования газообразный продукт подают в установку синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша, в которой синтезируют смесь углеводородных продуктов.

Установка синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша может содержать один или более реакционных сосудов Фишера-Тропша, содержащих катализатор Фишера-Тропша. Стадию конверсии Фишера-Тропша можно осуществлять в соответствии с любым из известных процессов с использованием любого из известных катализаторов, но преимущественно ее применяют для процессов с использованием кобальтовых катализаторов.

Процесс Фишера-Тропша включает ряд химических реакций, в ходе которых образуется множество углеводородов, в идеальном варианте имеющих формулу (C_nH_{2n+2}) . В ходе наиболее часто используемых реакций алканы образуются следующим образом:



где n, как правило, равно 5-100 или выше, причем предпочтительные продукты имеют n в диапазоне 10-20.

Как правило, часть монооксида углерода преобразуют в одном или более реакторах Фишера-Тропша для получения жидких углеводородных продуктов и воды, газовой смеси, содержащей непрореагировавший водород и монооксид углерода, а также диоксид углерода и газообразные легкие углеводороды, включая метан, этан, пропаны и бутаны. Смесь продуктов реакции можно охлаждать, а потоки воды и жидких углеводородов отделять от газовой смеси с использованием одного или более газожидкостных сепараторов. Необязательно охлаждение может быть таким, чтобы на этой стадии также происходила конденсация и удаление пропана и бутана в виде жидкостей. Совместно получаемую воду можно отделять с использованием известных сепараторов углеводородов и воды. В некоторых вариантах осуществления воду, полученную совместно в установке синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша, можно обрабатывать для удаления органических соединений и использовать в процессе. Например, пар можно использовать для очистки части совместно полученной воды от органических соединений, и очищенную воду после необязательной дополнительной очистки можно использовать в качестве сырья для установки электролиза. Альтернативно совместно полученную воду можно обрабатывать для удаления органических соединений и подавать в бойлер для создания пара для процесса. Отделенную газовую смесь, которую можно называть "остаточным газом", можно использовать несколькими способами. Предпочтительно первую часть остаточного газа возвращают в один или более реакторов Фишера-Тропша в контуре синтеза для увеличения общей конверсии монооксида углерода в углеводороды. Фракцию, которую возвращают с образованием петли, можно настраивать для регулирования накопления инертных газов, таких как метан, в установке синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша до приемлемого уровня. Оставшаяся часть по-прежнему содержит ценный источник углерода. Соответственно, в некоторых вариантах осуществления вторую часть остаточного газа можно возвращать в установку обратной конверсии водяного газа. При необходимости нежелательные углеводороды, полученные в процессе Фишера-Тропша, можно возвращать в процесс посредством смешивания их с остаточным газом, подаваемым в установку обратной конверсии водяного газа. Предпочтительно возврат в установку обратной конверсии водяного газа осуществляют через установку парового риформинга, предпочтительно установку адиабатического парового риформинга или "установку предриформинга", которая конвертирует этан и любые более высокие углеводороды, присутствующие во второй части остаточного газа, в метан. Пар можно добавлять во вторую часть для обеспечения приемлемого соотношения пара и углерода для этапа парового риформинга. Часть, которую не возвращают в установку обратной конверсии водяного газа и которую можно называть "продувочным газом", удаляют из процесса для предотвращения накопления инертных газов. Это можно выполнять до или после этапа парового риформинга, если он присутствует.

Продувочный газ можно необязательно обрабатывать для отделения потока, обогащенного инертными компонентами или обедненного углеродсодержащими компонентами, например, посредством пропускания продувочного газа через мембрану, которая более проницаема для инертных газов, чем углеродсодержащих компонентов, или посредством охлаждения продувочного потока и конденсации конденсируемых веществ, или с использованием твердого абсорбента, такого как цеолит.

Продувочный газ можно экспортировать в качестве топлива или использовать в рамках процесса в пламенном нагревателе или термической установке окисления для нагрева сырья для сосуда обратной конверсии водяного газа или перегретого пара. Предпочтительно продувочный газ сжигают в качестве топлива. Если продувочный газ сжигают, часть диоксида углерода в получаемом отходящем или дымо-

вом газе можно отделять для снижения выбросов диоксида углерода из процесса. Диоксид углерода можно отделять с использованием того же способа, который используют для извлечения диоксида углерода из газообразного продукта реактора обратной конверсии водяного газа, и необязательно можно совместно использовать такое оборудование, как колонна регенератора.

Изобретение описано со ссылкой на прилагаемый чертеж, причем на фигуре представлена принципиальная схема технологического процесса в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения.

Специалистам в данной области будет понятно, что чертеж является схематическим и что в промышленной установке могут потребоваться дополнительные элементы оборудования, такие как емкости орошения, компрессоры, насосы, вакуумные насосы, башни, теплообменники, датчики температуры, датчики давления, клапаны для сброса давления, управляющие клапаны, контроллеры расхода, контроллеры уровня, баки для временного хранения, баки для хранения и т.п. Обеспечение таких дополнительных элементов оборудования не является частью настоящего изобретения и осуществляется в соответствии с обычной практикой проектирования объектов химической промышленности.

На фигуре поток диоксида углерода, такой как поток диоксида углерода, извлеченный из дымового газа, подают в процесс по линии 10 и объединяют с потоком водорода, обеспечиваемым по линии 12, с образованием смешанного газового потока в линии 14. Рециркуляционный поток диоксида углерода, обеспеченный по линии 16, объединяют со смешанным газом в линии 14 и полученный смешанный газ подают по линии 18 в газо-газовый промежуточный теплообменник 20, где его нагревают. Нагретый смешанный газ подают из промежуточного теплообменника 20 по линии 22 и объединяют с остаточной газовой смесью предриформинга, содержащей водород, диоксид углерода, диоксид углерода, метан и пар, обеспечиваемой по линии 24. Полученный смешанный газ подают по линии 26 в нагреватель 28, где его нагревают до входной температуры для реакции обратной конверсии водяного газа. Альтернативно остаточную газовую смесь 24 предриформинга можно добавлять ниже по потоку от нагревателя 28.

Нагретую сырьевую газовую смесь подают из нагревателя 28 по линии 30 на вход сосуда 32 обратной конверсии водяного газа. Нагретую газовую смесь подают в верхнюю часть сосуда 32. Горелка (не показана), расположенная в верхней части сосуда 32, принимает сжатый и нагретый поток 34 газообразного кислорода. Смешанный газ и кислород сжигают при входной температуре, что приводит к сгоранию части водорода в пламени в пределах зоны 36 горения, смежной с горелкой внутри сосуда 32. Сосуд 32 дополнительно содержит слой катализатора 38 обратной конверсии водяного газа на основе оксида металла с подложкой из жаростойкого оксида металла, расположенный под зоной 36 горения. Благодаря этому катализатор стимулирует реакцию обратной конверсии водяного газа с образованием таким образом монооксида углерода. Катализатор также обеспечивает паровой риформинг метана в подвергнутом предриформингу остаточном газе из линии 24 с образованием водорода и оксидов углерода.

Полученную неочищенную газопродуктовую смесь извлекают из сосуда 32 по линии 40 и подвергают охлаждению в бойлере 42, соединенном с паровой емкостью 44, в которую подают воду по линии 46. Частично охлажденный неочищенный продукт подают из бойлера 42 через линию 48 в теплообменник 50, где с его помощью нагревают смесь остаточного газа Фишера-Тропша и пара, обеспечиваемого по линии 52. Нагретую смесь подают из теплообменника 50 через линию 54 в сосуд 56 предриформинга, содержащий слой никелевого катализатора предриформинга, с образованием остаточной газовой смеси 24 предриформинга. Неочищенную газопродуктовую смесь дополнительно охлаждают в теплообменнике 50. Из теплообменника 50 частично охлажденный неочищенный газообразный продукт подают в промежуточный теплообменник 20, где с его помощью нагревают сырьевую газовую смесь в линии 18. Из промежуточного теплообменника 20 частично охлажденный газообразный продукт подают по линии 58 в один или более дополнительных теплообменников 60, в которые можно подавать холодную воду и/или воздух, где газообразный продукт охлаждают до температуры ниже точки росы для конденсации пара, присутствующего в неочищенном газообразном продукте. Смесь газа и конденсата подают из одного или более теплообменников 60 по линии 62 в газожидкостный сепаратор 64, где конденсат отделяют и извлекают через линию 66.

Обезвоженный газообразный продукт, содержащий водород, монооксид углерода и диоксид углерода, извлекают по линии 68 и подают в традиционную установку 70 для удаления диоксида углерода. Удаления диоксида углерода, работающую с помощью реакционного жидкого абсорбента, в которой диоксид углерода извлекают из обезвоженного газообразного продукта. Поток газообразного диоксида углерода извлекают из установки 70 через линию 72 и сжимают в компрессоре 74 с образованием рециркуляционного потока 16 диоксида углерода. Газопродуктовую смесь, содержащую монооксид углерода и водород, извлекают из установки 70 для удаления диоксида углерода через линию 76.

В этом варианте осуществления газообразный продукт, содержащий монооксид углерода в линии 76, подвергают одному или более дополнительным этапам очистки (не показано) и подают в установку 78 синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша, содержащую один или более реакторов Фишера-Тропша, содержащих кобальтовый катализатор синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша. С помощью установки синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша газообразный продукт конвертируют в углеводородные продукты, которые извлекают из установки 78 через линию 80.

Получаемый совместно поток воды извлекают из установки 78 Фишера-Тропша через линию 82. Внутри установки 78 поток остаточного газа Фишера-Тропша отделяют от потоков воды и жидких углеводородов. Часть потока остаточного газа, содержащего водород, монооксид углерода, диоксид углерода, метан и высшие углеводороды, возвращают в один или более реакторов Фишера-Тропша. Дополнительную часть потока остаточного газа Фишера-Тропша извлекают из установки 78 через линию 84 и объединяют с паром, обеспечиваемым через линию 86, с образованием в линии 52 смеси остаточного газа Фишера-Тропша и пара, подаваемой в установку 56 предриформинга. Оставшуюся часть остаточного газа забирают из линии 84 в качестве продувочного газа 85.

В этом варианте осуществления установку 90 электролиза используют для электролиза воды с образованием потока 12 водорода и обеспечения потока 90 кислорода, который сжимают в компрессоре 92 и нагревают в нагревателе 94 с образованием потока 34 кислорода, подаваемого в сосуд 32 обратной конверсии водяного газа.

Воду для электролиза подают в установку 88 электролиза через линию 96. В эту воду можно необязательно добавлять по меньшей мере часть конденсата 66, подаваемого в установку 84 электролиза через пунктирную линию 98.

Кроме того, пар, обеспечиваемый по линии 86, можно получать по меньшей мере частично из получаемой совместно воды 82, извлеченной из установки 78 синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Процесс получения потока газа, содержащего монооксид углерода, включающий этапы (а) подачи газовой смеси, содержащей диоксид углерода и водород, в горелку, расположенную в сосуде обратной конверсии водяного газа, и сжигания смеси с достехиометрическим количеством потока газообразного кислорода с образованием сжигаемой газовой смеси, содержащей монооксид углерода, диоксид углерода, водород и пар; (b) пропускания сжигаемой газовой смеси через слой катализатора обратной конверсии водяного газа, расположенный в сосуде обратной конверсии водяного газа, с образованием неочищенной газопродуктовой смеси, содержащей монооксид углерода, пар, водород и диоксид углерода; (с) охлаждения неочищенной газопродуктовой смеси до температуры ниже точки росы и извлечения конденсата с образованием обезвоженного газообразного продукта; (d) удаления диоксида углерода из обезвоженного газообразного продукта в установке для удаления диоксида углерода с образованием потока газа, содержащего монооксид углерода; и (е) объединения диоксида углерода, извлеченного в установке для удаления диоксида углерода, с газовой смесью, содержащей водород и диоксид углерода и подаваемой в сосуд обратной конверсии водяного газа.

2. Процесс по п.1, в котором газовая смесь содержит диоксид углерода и водород, имеет молярное соотношение водорода и диоксида углерода в диапазоне от 2:1 до 10:1.

3. Процесс по п.1 или 2, в котором газовая смесь, содержащая диоксид углерода и водород и подаваемая в горелку, содержит от 15 до 50% по объему, предпочтительно от 25 до 40% по объему диоксида углерода.

4. Процесс по любому из пп.1-3, в котором диоксид углерода получают из установки аммиака, в которой используют углеводородное или углеродсодержащее сырье, или из дымового газа печи или бойлера, причем печь или бойлер нагревают посредством сжигания ископаемого топлива или углеродсодержащих отходов, или из воздуха или морской воды.

5. Процесс по любому из пп.1-4, в котором водород и кислород для процесса получают с использованием установки электролиза, к которой подсоединен источник воды.

6. Процесс по любому из пп.1-5, в котором катализатор обратной конверсии водяного газа содержит от 3 до 20 мас.% никеля, выраженного как NiO, на подложке из жаростойкого оксида металла.

7. Процесс по любому из пп.1-6, в котором установка для удаления диоксида углерода содержит систему физической промывки или систему реакционной промывки.

8. Процесс по любому из пп.5-7, в котором конденсат, необязательно после обработки для удаления загрязнителей, подают в установку электролиза.

9. Процесс по любому из пп.1-8, в котором газопродуктовый поток, содержащий монооксид углерода, подают в установку синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша.

10. Процесс по п.9, в котором газовую смесь, содержащую метан и диоксид углерода и полученную посредством предриформинга остаточного газа Фишера-Тропша и необязательно неконденсируемых углеводородов, извлеченных из последующего процесса Фишера-Тропша, подают в установку обратной конверсии водяного газа.

11. Процесс по п.10, в котором воду, полученную совместно в установке синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша, обрабатывают для удаления органических соединений и используют в процессе.

12. Система для получения потока газа с помощью процесса по любому из пп.1-11, содержащая (а) питающую линию для подачи газовой смеси, содержащей диоксид углерода и водород; (b) сосуд об-

ратной конверсии водяного газа, функционально соединенный с питающей линией, причем упомянутый сосуд обратной конверсии водяного газа содержит (i) горелку, функционально соединенную с источником кислорода, (ii) зону горения, смежную с горелкой, (iii) слой катализатора обратной конверсии водяного газа, расположенный ниже по потоку от зоны горения, и (iv) выход для неочищенной газопродуктовой смеси, содержащей монооксид углерода, пар и диоксид углерода; (c) средство, функционально соединенное с сосудом обратной конверсии водяного газа, для охлаждения неочищенной газопродуктовой смеси до температуры ниже точки росы и извлечения из нее конденсата с образованием обезвоженного газообразного продукта; (d) установку для удаления диоксида углерода, соединенную со средством для охлаждения неочищенной газопродуктовой смеси и извлечения конденсата, для извлечения диоксида углерода из обезвоженного газообразного продукта; и (e) трубопровод, по которому подают по меньшей мере часть извлеченного диоксида углерода из установки для удаления диоксида углерода в питающую линию для подачи газовой смеси, содержащей диоксид углерода и водород, в сосуд обратной конверсии водяного газа.

