



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110352175 B

(45) 授权公告日 2022. 12. 09

(21) 申请号 201880011937.5

(22) 申请日 2018.01.31

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110352175 A

(43) 申请公布日 2019.10.18

(30) 优先权数据
17156256.4 2017.02.15 EP
17195305.2 2017.10.06 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.08.14

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/052358 2018.01.31

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/149641 EN 2018.08.23

(73) 专利权人 卡萨尔公司
地址 瑞士卢加诺

(72) 发明人 弗朗西斯科·巴拉托
拉法埃莱·奥斯图尼

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444
专利代理师 王刚 龚敏

(51) Int.Cl.
C01B 3/02 (2006.01)
C01B 3/36 (2006.01)
C01C 1/04 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2004234426 A1, 2004.11.25
US 2014248205 A1, 2014.09.04
US 2015031916 A1, 2015.01.29
US 2010037521 A1, 2010.02.18
WO 2010018550 A1, 2010.02.18
CN 105189340 A, 2015.12.23
CN 103303863 A, 2013.09.18
CN 104169209 A, 2014.11.26
CN 102502702 A, 2012.06.20
CN 102381717 A, 2012.03.21
CN 102533365 A, 2012.07.04

审查员 程可可

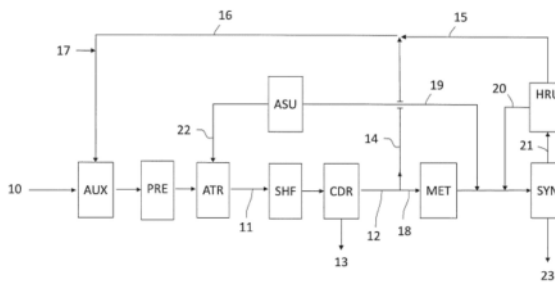
权利要求书2页 说明书14页 附图4页

(54) 发明名称

在大气中具有低CO₂排放量的合成氨的方法

(57) 摘要

一种从天然气合成氨的方法,包括:用富氧空气或氧气将脱硫天然气和蒸汽的装料转化成合成气(11),和用变换反应和脱碳处理合成气(11),其中脱碳后得到的脱除CO₂的合成气的一部分被分离并用作转化工段的一个或多个炉的燃料馏分,气体的剩余部分用于生产氨。



1. 一种由天然气合成氨的方法,包括:

在转化工段中,用富氧空气或用氧气将脱硫天然气和蒸汽的装料转化为含氢气、CO和CO₂的合成气;

所述合成气的处理,至少包括一氧化碳到CO₂的变换反应,以及随后从所述合成气中分离CO₂,从而获得脱除CO₂的合成气和包含从气体中分离出的CO₂的富含CO₂的气流;

其特征在于:

将所述脱除CO₂的合成气的一部分(14)分离为燃料馏分,其中,所述燃料馏分作为燃料供给到至少一个炉中,并且其中,所述燃料馏分的分离包括:将所述脱除CO₂的合成气至少分成第一流和第二流,所述流具有相同的组成,其中,所述第一流形成所述燃料馏分并且所述第二流是用于合成氨的工艺气体。

2. 根据权利要求1所述的方法,还包括所述合成气的甲烷化和/或向所述合成气加入氮气的步骤。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述燃料馏分占所述脱除CO₂的合成气的总量的1%至40%。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述燃料馏分占所述脱除CO₂的合成气的总量的10%至30%。

5. 根据权利要求2所述的方法,其中,在所述甲烷化步骤的上游或在所述氮气添加步骤的上游分离所述燃料馏分。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述脱除CO₂的合成气包含不超过以体积计1000ppm的CO₂。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述富氧空气包含至少50%的氧气。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述富氧空气包含至少90%的氧气。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述合成气的所述燃料馏分供给到以下装置中的一个或多个:蒸汽生产和/或过热炉;初级蒸汽重整器的一个或多个燃烧器;用于对自热重整器或部分氧化反应器或天然气脱硫工段的装料进行预热的一个或多个炉。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中:处理包含氢气和甲烷的清洗气(21)以回收其所包含的氢气,获得富氢气体(20)和包含甲烷的尾气(15);所述尾气(15)的至少一部分(15a)作为工艺气体再循环并经受将天然气转化为合成气的步骤。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中:在用于分离氮气的单元中处理所述脱除CO₂的合成气的一部分,获得脱除氮气的合成气的第一流和富氮气的第二流;所述第一流的至少一部分用作燃料;将所述第一流的任何剩余部分与所述第二流一起供给到氨的合成中。

12. 根据权利要求1所述的方法,还包括在将所述脱除CO₂的合成气加热之后,通过产生机械功来使所述脱除CO₂的合成气膨胀的步骤。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中,转化步骤中的总蒸汽/碳的比率大于2.0。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中,转化步骤中的总蒸汽/碳的比率大于2.4。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中,转化步骤中的总蒸汽/碳的比率大于2.7。

16. 根据权利要求1所述的方法,其中

所述合成气燃料馏分形成在所述转化工段中使用的炉的所有燃料,或

提供一定量的天然气作为修整燃料,所述修整燃料占总燃烧热量的不超过15%。

17. 根据权利要求1所述的方法,其中:

所述燃料馏分相对于所述转化工段所需的燃料而过量地产生,所述燃料馏分的量超过需要从所述方法输出的量,并且

通过调整朝向所述转化工段的所述燃料馏分的量和从所述方法输出的量来执行所述转化工段的调节。

18. 根据权利要求1所述的方法,其中:

将天然气装料转化为合成气包括:自热重整步骤,或包括部分氧化步骤;

在蒸汽/碳的比率不大于2下执行所述自热重整步骤或所述部分氧化步骤。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中:将所述天然气装料转化为所述合成气包括:在所述自热重整步骤之前的预重整步骤。

20. 根据权利要求1所述的方法,其中,将所述天然气转化为合成气包括:在蒸汽存在下的所述天然气的初级重整和用氧气流或富氧空气进行的二级重整。

21. 一种对用于从天然气合成氨的设备或氨/尿素设备进行改进的方法,其中

所述设备包括重整工段,所述重整工段包括初级蒸汽重整器和空气燃烧的二级重整器;以及用于通过将一氧化碳转化为二氧化碳的变换反应和脱二氧化碳来处理合成气的工段,

并且所述改进方法至少包括:

提供富氧空气或氧气的流(22)并使用所述流而不是空气作为用于所述二级重整器的氧化剂;

在脱二氧化碳的下游分离所述合成气的一部分(14)用作燃料馏分,并分配所述合成气的剩余工艺馏分用于氨转化;

将具有降低的CO₂含量的所述燃料馏分作为燃料供给到所述设备的至少一个炉。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中,所述合成气的处理还包括甲烷化。

23. 根据权利要求21所述的方法,包括:安装空气分离单元以提供所述氧气或富氧空气流,其中,所述分离单元还提供氮气流,所述氮气流被添加到所述合成气的工艺馏分中以便获得所期望的H₂/N₂比率。

在大气中具有低CO₂排放量的合成氨的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用天然气(NG)供给的氨合成设备的领域。

背景技术

[0002] 这里考虑的氨合成设备包括适于将天然气转化为含氢气和氮气的补充气的工段,以及合成工段,其中所述补充气在高压下催化反应产生氨。

[0003] 产生所述补充气的段在技术语言上称为“前端”。反之,术语“后端”用于表示氨合成的工段和用于冷却合成工段的流出物以分离氨的相应冷却工段。

[0004] 在前端,脱硫天然气经历重整,产生基本上包含氢气、一氧化碳CO和二氧化碳CO₂的气体。然后所述气体经历将CO转化为CO₂的变换反应;去除CO₂(脱二氧化碳)并且优选地甲烷化。

[0005] 在常见类型的设备中,重整工艺包括初级蒸汽重整和随后的催化空气燃烧的二级重整。初级重整器由一部分可用天然气燃烧的燃烧器来加热。在二级重整器中,来自初级重整器的流出物由于与空气中包含的氧气接触而燃烧。在一些设备中,使用其他重整配置,例如在用于加热装料(即供给到所述重整器的气态混合物)的炉之前的自热重整器(ATR)。

[0006] 上述氨设备导致大气中的大量CO₂排放量,总体上每年产生1亿吨左右的CO₂。CO₂排放的主要来源之一在于初级重整器和其他燃烧炉(如果有的话,例如辅助加热器)的燃烧烟道气。

[0007] 出于环境原因,需要最大限度地减少NH₃设备烟道气中的CO₂排放。该问题特别影响较旧的氨设备,其效率低于新的氨设备,并且与产生的氨的量相比具有更大的CO₂烟道气排放。还必要的是,排放的减少不应过度增加氨的生产成本。

[0008] 根据该现有技术,从烟道气中捕获CO₂的方法基于用溶剂(例如由 Mitsubishi生产的溶剂KS-1™)来洗涤。然而,相关的设备昂贵且复杂,具有高能耗并且需要昂贵的溶剂。因此,这些CO₂捕获工艺不能应用于此处考虑的设备,因为它们会过度增加氨的生产成本。

[0009] 在现有技术的一些氨合成方法中,一部分燃料可以通过例如从合成气的深冷纯化工段或从PSA单元获得的清洗流供应。所述清洗流可具有降低的CO₂含量。然而,所述清洗流量占总燃料的少量并且不能解决CO₂在大气中的排放问题。

发明内容

[0010] 本发明的目的是提供一种进行氨合成工艺的方法,其中与现有技术相比,大大减少了大气中的CO₂排放量。本发明的另一个目的是提供一种改造现有设备的方法,该设备使用空气供给的二级重整器,能够大幅减少大气中的CO₂排放量。

[0011] 利用根据权利要求的工艺和改造方法实现了这些目的。

[0012] 根据本发明,一种由天然气合成氨的工艺,包括:

[0013] 转化工段用富氧空气或氧气将脱硫天然气和蒸汽的装料转化以形成含氢气、CO和CO₂的合成气;

[0014] 所述合成气的处理包括至少一个一氧化碳到 CO_2 的变换反应,随后从气体中分离 CO_2 ,从而获得脱除 CO_2 的合成气和包含从气体中分离出的 CO_2 的富含 CO_2 的气流;

[0015] 可选地,合成气的甲烷化和/或向合成气中加入氮气的步骤,获得用于氨合成的含有适当摩尔比的氮气和氢气的补充气,

[0016] 其特征在于:

[0017] 将所述脱除 CO_2 的合成气的一部分分离,获得合成气的燃料馏分(fuel fraction),其中所述燃料馏分作为燃料供给到至少一个炉中。

[0018] 本发明还涉及一种改造设备的方法,该设备初始包括重整工段,所述重整工段包括初级蒸汽重整器和空气燃烧的二级重整器,并且合成气的处理包括一氧化碳转化为二氧化碳的变换反应、脱二氧化碳和可选的甲烷化。该改造方法至少包括:

[0019] 提供富氧空气或氧气的流并使用所述流而不是空气作为氧化剂用于二级重整器;

[0020] 在脱二氧化碳下游分离合成气的一部分,

[0021] 将具有降低 CO_2 含量的合成气的该部分作为燃料供给到设备的至少一个炉。

[0022] 术语“炉”应理解为意指选自以下的装置:蒸汽重整器或装料预热器或蒸汽发生器或蒸汽过热器。这些通过燃烧而操作的装置由术语“燃烧加热器”识别。在一些实施方式中,所述炉形成用于将天然气转化为合成气的工段的一部分。在组合的氨/尿素设备中,所述炉可以形成尿素工段的一部分。

[0023] 分离并送至所述至少一个炉的合成气的部分称为变换步骤后可用气体的燃料馏分。优选地,所述燃料馏分占可用气体的1%至40%,更优选地在10%至30%之间,甚至更优选地在20%至30%之间。例如,在优选的实施方式中,燃料馏分等于30%。用于转化为氨的剩余部分称为工艺馏分。

[0024] 应注意,所述燃料馏分较高,例如为总量的约1/3。事实上,本发明构思将合成气的不可忽略的部分分配给燃料以减少 CO_2 排放。这导致需要产生额外量的合成气,但是,如下面借助于实施例将更清楚地解释的,这种必要性通过本发明的优点得到补偿。

[0025] 燃料馏分的分离有利地通过分开工艺流程,例如在变换和脱二氧化碳之后的工艺气体来进行。作为所述分开的结果,燃料馏分和气体的剩余部分(也称为工艺馏分)具有相同的组成。

[0026] 应该注意的是,本发明构思有意地将一部分工艺流分配给燃料馏分,燃料馏分直接与工艺流程分离并具有相同的组成。另一方面,现有技术教导仅将来自纯化工艺并包含甲烷的任何清洗流分配为燃料。所述具有低 CO_2 含量的合成气(脱除 CO_2 的合成气)优选包含不超过按体积计1000ppm(0.1%)的 CO_2 。所述气体基本上由氢气(H_2)和任何少量的CO和 CH_4 组成,通常按体积计小于2%,优选小于1%。

[0027] 所述气体的燃烧基本上不产生 CO_2 。事实上,氢气的燃烧不形成 CO_2 ,仅少量的CO或 CH_4 (如果存在的话)可形成 CO_2 。

[0028] 本发明建议使用工艺气体部分作为重整工段的一个或多个炉的燃料,这与现有技术不同,为此目的,使用天然气的一部分,即碳氢化合物。在 CO_2 去除处理之后适当地分离工艺气体部分(燃料馏分),并且如上所解释的,其基本上包含可燃烧的氢气,而不形成 CO_2 。因此,可以理解,本发明允许大幅减少大气中的 CO_2 排放物。

[0029] 所述富氧空气优选包含按体积计至少50%的氧气,更优选包含至少90%的氧气,

甚至更优选包含至少95%的氧气。富氧空气中高氧含量的优点如下：合成气的热量更大；烟道气排放气体流量较小；通过转化工段的装置的较小的体积流量，以及因此较小的装置。

[0030] 脱除CO₂合成气优选形成全部或基本上全部用于该工艺的炉的燃料。然而，在一些实施方式中，优选保留少量天然气，其被称为炉的“修整燃料”。优选地，所述少量占炉的总燃烧热（负荷）的不超过15%，更优选不超过10%。修整燃料允许快速控制炉，例如以便在需要时快速升高或降低负载。

[0031] 所述燃烧热的百分比可表示为流速（kg/s或mol/s）与发热量（J/kg或 J/mol）之间的乘积。

[0032] 根据本发明的一些实施方式，合成气的甲烷化在脱二氧化碳的下游进行。甲烷化步骤将残留的CO和CO₂转化为CH₄，消耗H₂，符合反应 $CO+3H_2 \rightarrow CH_4+H_2O$ 或 $CO_2+4H_2 \rightarrow CH_4+2H_2O$ 。

[0033] 优选地，在所述甲烷化步骤之前（上游）进行燃料馏分与脱除CO₂的合成气的分离。

[0034] 在甲烷化之前分离燃料馏分的优点是会使燃料馏分的甲烷化工段的尺寸过大，并且不会损失燃料馏分的甲烷化热。此外，对于相同的炉的热需求和相同的气体温度，如果在甲烷化之前去除，则燃料馏分略小。

[0035] 关于大气中的CO₂排放量没有任何缺点，对于相同的流速，通过将甲烷化器上游的气体和甲烷化器下游的气体用作燃料是相同的。在添加氮气的情况下，在添加氮气之前分离燃料馏分。优点是，用作燃料的合成气的热量更大，其不含氮气，或包含少量的氮气。

[0036] 在分离燃料馏分之后，可以在纯化工段中可选地处理脱除CO₂的合成气，所述纯化工段包括例如PSA单元，或在深冷单元之后包括干燥器。

[0037] 纯化工段产生至少一个具有减少的惰性物质含量的氨合成气的流，和至少一种包含CO和CH₄的废物流。废物流还可包含H₂和N₂。在一些实施方式中，所述纯化工段的至少一部分废气与燃料馏分一起用作燃料。因此，可以减少燃料馏分。

[0038] 纯化单元的优点在于降低补充气中的惰性物质的含量，从而产生氨合成的已知优点，包括较小的循环消耗和氨合成回路的清洗流的减少（或甚至消除）。

[0039] 根据本发明，燃料馏分有利地在纯化单元的上游分离。因此，在纯化工段中进行处理仅供给到氨合成的合成气部分，而不必处理对应于燃料馏分的合成气，其可以用更小的尺寸实现。在纯化单元的上游分离燃料馏分的优点是避免了纯化单元的过大尺寸和合成气的燃料馏分的相应消耗。另一个优点是可以单独控制燃料馏分和纯化单元。

[0040] 从到大气中CO₂的排放量的角度来看，将纯化上游的燃料馏分分离是没有缺点的，因为燃料馏分的合成气中所含的CO、CO₂和CH₄由纯化单元分离而形成废物流并用作燃料。

[0041] 有利地，纯化单元不需要具有过高的氢气回收率，因为废气中“损失”的氢气用作燃料并且不产生到大气中CO₂的排放。因此合成气的燃料馏分被调节。

[0042] 然而，优选地，纯化单元具有足够高的氢气回收率，使得燃料馏分占炉负荷的至少30%，优选至少40%，甚至更优选至少50%。申请人已经发现，该条件对于炉本身的控制是有利的，而与纯化单元的控制无关。

[0043] 纯化工段可包括将不需要的组分选择性吸附到固体上。在一些实施方式中，所述纯化工段包括PSA（变压吸附）单元，其使用分子筛用于分离CO、CH₄、Ar、H₂O和残留的CO₂。在其他实施方式中，所述段包括至少一个用于分离残留CO₂和水的干燥器，接着是用于分离

CO、CH₄和Ar的深冷单元。深冷分离单元优选是液氮洗涤(LNW)单元。

[0044] PSA单元通常在基本上供给压力下产生单一纯化产品的流,以及在远低于供给压力下产生单一废气的流。所述废物流包含CO、CH₄、Ar、H₂O和残留的CO₂,并可包含H₂和N₂。

[0045] 如果纯化工段包括干燥器和LNW,则纯化产物可以作为一个或多个流出现,并且可以已经包含用于合成氨的合适比例的H₂和N₂。

[0046] 干燥器具有尾气,用于主要捕获大部分H₂O和进料中包含的痕量残留CO₂的分子筛的再生产物,其在LNW单元中的深冷处理期间将冻结。干燥器可以用氮气流(来自空气分离单元)再生。在这种情况下,包含N₂、H₂O和CO₂的尾气可以排放到大气中或与下述LNW的尾气合并。

[0047] LNW还具有至少一种尾气,其包含LNW吸收塔的底端产物,除了N₂和H₂之外,其还包含CH₄和CO。LNW的尾气可以作为燃料被输送走。

[0048] LNW的尾气在作为燃料被输送走之前可以至少部分地用于干燥器的再生。

[0049] 具有低惰性物质含量的合成气可以被输送走用于氨合成。

[0050] 甲烷化是放热反应,但没有大量的反应热并且通常未被回收。

[0051] 因此,甲烷化在合成气中留下少量甲烷(甲烷余量)。合成气中所述少量甲烷的存在对于氨生产来说不是问题,因为甲烷对合成反应是惰性的。甲烷在合成回路的清洗流中积聚。然而,通过使用合成回路的清洗流作为燃料,其中包含的甲烷(尽管是小的实体)构成CO₂的来源。

[0052] 合成气中所含的一氧化碳(尽管是小的实体)也构成CO₂的来源,既由于用作燃料的合成气的燃烧,又由于存在的纯化单元的废气的燃烧。

[0053] 在本发明的一些实施方式中,为了减少这种CO₂源(即由合成气的残留一氧化碳的存在引起的排放物),该方法包括催化纯化,其在脱二氧化碳的上游选择性地将CO转化为CO₂。例如,可以使用称为Selectoxo™的工艺获得一氧化碳的选择性转化,所述方法使用反应 $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$ 进行操作。用于CO选择性氧化的氧气可以是所述富氧空气或氧气流的一部分。

[0054] 所述CO选择性转化为CO₂的优点在于,来自变换的残留CO的至少一部分转化为CO₂并在脱二氧化碳期间被去除。因此,合成气、合成回路清洗流或纯化废气的燃烧产生少量量的CO₂。

[0055] 根据本发明,CO₂烟道气排放量主要决定于脱二氧化碳的下游的合成气的CO、CO₂和CH₄含量以及下面将描述的可选的修整燃料流量。

[0056] 所述气体的燃烧基本上不产生CO₂。事实上,氢气燃烧不形成CO₂,以及只有少量的CO或CH₄(如果存在的话)可能形成CO₂。

[0057] CO₂的产生也来自合成回路清洗流中所包含的甲烷的燃烧。

[0058] 在存在纯化单元的情况下,CO₂的产生也来自CO、CH₄的燃烧和排出气体的残留CO₂。

[0059] 根据本发明的一个方面,与转化工段所需的燃料相比,产生过量的燃料馏分,所述燃料馏分的量超过从该工艺输出所需的燃料馏分的量,并且转化工段的调节通过以下方式进行:调整指向转化工段的所述燃料馏分的量和该工艺输出的量。

[0060] 可以使用不同的技术来进行天然气到合成气的转化。

[0061] 根据本发明的一些实施方式,天然气转化为合成气的步骤包括初级重整,然后进

行二级重整。在一些实施方式中,更优选地,转化步骤包括催化自热重整(ATR),可选在其之前进行初级重整(预重整)。没有预先重整的ATR也称为“纯ATR”。有利地,在这些实施方式中,合成气燃料馏分的至少一部分在自热重整之前供给到炉以预热气体。

[0062] 与ATR和初级重整器的组合相比,使用ATR、纯的或与预重整器的组合的优点在于炉的热量需求较小,同时考虑到对于该工艺产生所需的热量和蒸汽过热所需的热量。这是因为根据本发明的ATR进料的预热温度和可选的预重整器的预热温度适当地选择不大于650°C且低于初级重整器的输出温度的温度下,以及由于在预热炉中,蒸汽重整反应是不连续的(这是吸热的)。

[0063] 纯ATR或ATR与预重整器的组合可有利地以小于初级重整器的蒸汽/碳(S/C)比来操作。优选地,所述S/C比率不大于2,更优选不大于1.5,甚至更优选不大于1。这也有助于减少炉所需的热,用于预热ATR和可选的预重整器的进料。

[0064] 在没有初级重整器的ATR的情况下,燃料馏分优选在1至30%之间,更优选在10至30%之间,甚至更优选在10至20%之间。

[0065] 在一些实施方式中,将天然气转化为合成气的步骤包括非催化POX(部分氧化)步骤。有利地,在这些实施方式中,合成气燃料馏分的至少一部分在所述部分非催化氧化之前供给到炉以预热气体或者用于蒸汽产生或蒸汽过热。

[0066] 与ATR和初级重整器的组合相比,使用POX的优点在于炉的热需求较小,还考虑了生产所需的热量以及该工艺所需的蒸汽的过热。这是因为根据本发明的POX进料的预热温度适当地选择不高于500°C的值,其显著低于初级重整器的输出温度,并且由于在预热炉中没有蒸汽重整反应(这是吸热的)的进展。此外,POX可有利地使用低于初级重整器的S/C比,优选不大于2,更优选不大于1,甚至更优选不大于0.5。这也有助于减少预热炉所需的热量。

[0067] 在POX的情况下,燃料馏分优选在1至30%之间,更优选在10至30%之间,甚至更优选在10至20%之间。

[0068] 与ATR结合初级重整器相比,用于POX和纯ATR的预热炉所需的热量减少提供了以下优点:合成气的燃料馏分较少,并且可以减少修整燃料的量,因此可以获得较低的CO₂烟道气排放。

[0069] 在具有可选的合成气的纯化单元的POX的情况下和在没有初级重整器且具有可选的合成气纯化单元的ATR的情况下,优选选择具有高氢气回收率的纯化单元,例如液氮洗涤,以确保合成气的燃料馏分足够大以控制炉而与纯化单元的控制无关。

[0070] 没有初级重整器的POX和ATR的另一个优点是较小的燃料馏分和较小的蒸汽/碳比的结果是较小的自生蒸汽产量,其减少了相关过热所需的热量,燃料馏分、CO₂烟道气排放量和天然气总消耗量。

[0071] 较小的自生蒸汽产物可导致缺乏用于驱动涡轮机的蒸汽或用于为机器的马达供电的电力。缺少的能量可以方便地从设备外部输入,具有减少的CO₂排放的电力,例如其由可再生资源产生的。应该指出的是,如果该工艺已经产生过量的蒸汽或能量,则该协同作用是不可能的,例如在初级重整器和具有相当大的燃料馏分的ATR的组合的情况下。

[0072] 在一些实施方式中,将天然气转化为合成气的步骤还包括蒸汽重整步骤。有利地,在这些实施方式中,合成气燃料馏分的至少一部分供给重整器的燃烧器。

[0073] 在一些实施方式中,燃料馏分的一部分可以分配给用于蒸汽的生产和/或过热的炉。

[0074] 本发明还允许具有低CO₂排放量的产生合成氨或其衍生物(例如尿素)所需的电力,其用作燃料脱除CO₂的合成气,例如以下列方式:

[0075] -在蒸汽发生器或蒸汽过热器中产生的蒸汽流的涡轮发电机中膨胀,其由作为燃料的脱除CO₂的合成气供给;

[0076] -燃气轮机或燃气发动机中的燃烧,其由脱除CO₂的合成气作为燃料供给。

[0077] 通常,在氨工艺中,从氨合成回路提取清洗气,以从合成回路中去除惰性物质,并且用回收其中所含氢气的工艺(HRU)处理所述清洗气。所述回收工艺产生富氢气体,其可以再利用用于合成,并且尾气包含最初包含在清洗气中的大部分甲烷。尾气中的甲烷几乎全部包含在合成气的工艺馏分中。通常,所述尾气由于其较高的甲烷含量而仅用作燃料。然而,这种尾气的使用会产生CO₂排放物。

[0078] 根据本发明的一个方面,在天然气转化步骤期间,例如在重整或部分氧化步骤期间,所述尾气的至少一部分作为工艺气体再循环。相关的优点是进一步减少了CO₂排放。

[0079] 在一些实施方式中,所述脱除CO₂的合成气的一部分在氮气(N₂)分离单元,优选膜单元中处理,获得脱除氮气的合成气和富氮气的流;脱除氮气的合成气的至少一部分(优选全部)用作燃料;将剩余部分与富氮气流一起供给到氨合成。

[0080] 如果富含O₂的空气不具有非常高的纯度(例如小于95%的O₂)和/或如果天然气包含氮气,则这种配置是特别有利的。获得三个益处:燃料气体的热量增加,燃烧烟道气流(以及相应的ID风扇的功率)的减少和作为氨的试剂的氮气的保存。膜氮气分离单元是进一步优选的,因为所述单元可以使用合成气(在高压下产生)和在炉中燃烧(在大气压下发生)之间的压力差来操作。此外,用于合成的富氮气的流不损失压力。

[0081] 构思从合成气中分离氮气的上述配置也适用于具有初级蒸汽重整器和二级空气燃烧重整器的常规工艺,其优点是不需要修改或扩大空气压缩机。然而,对于二级空气燃烧重整器并且不改变压缩机,因此不能增加空气流量,通过增加初级重整器的容量和/或安装气体加热的重整器(GHR)会产生合成气的另外的馏分(作为燃料所需),这两个方案都非常昂贵。出于这些原因,在将天然气转化为合成气期间,结合使用富氧空气,特别优选所描述的氮气分离。

[0082] 在一些实施方式中,可以设想,通过产生机械功,在可选地对其加热之后,使脱除CO₂的合成气膨胀。

[0083] 在压力高于在炉中燃烧所需的压力下所述气体是可用的,因此它可以在合适的机器中膨胀,例如膨胀机或涡轮机,从而产生机械功。例如,所述膨胀可以为约25巴至约3巴。该气体具有高比容,考虑到它基本上包含H₂,出于该原因,其膨胀可产生相当大的功率。获得的功率可以部分地涵盖工艺要求,使其更有效。

[0084] 在一些实施方式中,变换步骤包括在不同温度下的两个步骤,例如优选一个高温变换(HTS),例如使用铁基催化剂来进行,然后是低温变换(LTS)或中温变换(MTS),例如使用铜基催化剂来进行。相关的优点在于,获得CO到CO₂的最大转化,然后在脱二氧化碳步骤期间将其分离,以便在用作燃料的合成气中获得最小的残留CO含量。由于CO是CO₂的来源,因此在燃烧期间,获得了最小化CO₂烟道气排放的优点。

[0085] 在一些实施方式中,其中使用较低的总S/C比,例如 <2.7 ,该变换优选包括在适于以低蒸汽含量操作的催化剂(例如铜基催化剂)上进行的两个串联步骤。在这种配置中,第一步骤包括中温变换(MTS),其优选是伪等温的并且在 $200-320^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内操作,第二步骤是在 $180-250^{\circ}\text{C}$ 温度范围中操作的低温变换(LTS)。

[0086] 天然气到合成气的转化(例如通过重整)优选在低于50巴、更优选低于40巴、甚至更优选低于30巴的压力下进行。

[0087] 通常,现有技术教导了对高转化压力的优先选择,以便增加转化工段(前端)的容量并减少合成气压缩的消耗。相反,本发明优选以低转化压力实施,以获得甲烷的最大转化率,因为蒸汽重整反应在较低压力下是有利的,从而在用作燃料的合成气中具有最小的残留甲烷含量。由于甲烷是 CO_2 的来源,在燃烧工艺中,获得最小化 CO_2 烟道气排放的优势。

[0088] 在ATR的情况下,通过在 $>950^{\circ}\text{C}$,优选 $>1000^{\circ}\text{C}$,甚至更优选 $>1030^{\circ}\text{C}$ 的较高的输出温度下操作,也可获得高的甲烷转化率。

[0089] 在POX的情况下,通过在 $>1200^{\circ}\text{C}$,优选 $>1300^{\circ}\text{C}$ 的较高的输出温度下操作,也可获得高的甲烷转化率。

[0090] 在一些实施方式中,转化期间的总蒸汽/碳(S/C)比率大于2.0,优选大于2.2,更优选大于2.7。通常,现有技术教导了对低S/C比的优先选择,以便增加转化工段(前端)的容量。相反,本发明构思了较高的S/C比,以便在变换步骤期间最大化甲烷和CO的转化并降低合成气中 CH_4 和CO的浓度。由于甲烷和CO是 CO_2 的来源,因此在燃烧期间,获得了最小化 CO_2 烟道气排放的优点。

[0091] 在纯ATR(可选地与预重整器组合)或POX的情况下,本发明在重整工段中采用不高于2的S/C比。优选在重整的下游和变换的上游,加入另外的蒸汽,直到达到大于2、优选大于2.4的总S/C比,以促进变换反应的进展和一氧化碳的相关转化。

[0092] 修整燃料的使用解决了快速控制炉的问题,但是以增加进入大气的 CO_2 排放为代价。对于本发明的一些配置,例如包括蒸汽重整器的那些配置,修整燃料代表对大气中的 CO_2 排放的最大贡献。这将在实施方式中说明。

[0093] 在本发明的一个优选实施方式中,不使用修整燃料,并且炉的燃料仅是合成气。因此,燃料馏分大于使用修整燃料的情况,因为还需要提供具有燃料馏分的修整燃料的燃烧热。

[0094] 在第一实施方式中,燃料馏分具有基本上对应于炉所需的热量的燃烧热。为了快速控制炉,例如为了在需要时快速升高或降低负载,适当地升高或降低燃料馏分的流量。然而,这种控制具有改变补充气的流速并因此改变生产的不良效果。为了重建初始生产,必须增加或减少供给到重整工段的天然气的总流量,这又需要炉的控制。可以理解,该工艺在操作上是如何不期望的。根据本发明的一个方面:相对于所述至少一个炉的要求,燃料馏分的产生量过剩,即相对于炉所需的相应的热量产生过剩的用作燃料的合成气,并且燃料合成气的过剩量从该工艺输出,即不用作燃料馏分或工艺馏分。过量的合成气的可用性(用作燃料)允许快速调节所述至少一个炉而不使用或使用较少程度的修整燃料,并且在减少 CO_2 排放量方面具有进一步的优点。

[0095] 例如,过剩量(surplus)可以:

[0096] -作为另一种产物(例如氢气或脱除二氧化碳的燃料,用于在氨设备外消耗)输出

或

[0097] -传送到存储缓冲器,或

[0098] -被燃烧(flared)。

[0099] 为了快速控制炉,例如为了在需要的情况下快速升高或降低负载,合成气过剩量的流量适当地降低或升高,而不影响燃料馏分或工艺馏分。

[0100] 燃料合成气的过剩量可以从燃料馏分中获得,因此具有与燃料合成气相同的组成和压力。

[0101] 替代地,如果存在纯化单元(例如PSA单元)或甲烷化单元,则可以在纯化或甲烷化的下游收集燃料合成气的过剩量,以获得输出的更高纯度的过剩量。

[0102] 过剩的燃料可以与纯化的尾气(PSA或干燥器+LNW)分离,即使所述方案出于以下两个原因是不太优选的:

[0103] 尾气具有低的压力,因此压缩需要输出所述尾气(具有相当大的能量消耗和设备成本);

[0104] 尾气包含远高于燃料合成气和纯化产物两者的浓度的CO、CO₂和CH₄,因此其具有不太理想的组成。

[0105] 过剩的燃料合成气的量优选为燃料馏分的>2%,更优选为>4%,甚至更优选为>6%。如果不输出燃料合成气的过剩量,其量优选不大于燃料馏分的15%,甚至更优选不大于燃料馏分的10%,以防止其过量消耗。

[0106] 本发明获得的CO₂排放量小于0.5t/t(每产生1吨氨排放的二氧化碳的吨数);在本发明的优选实施方式中,排放量小于0.3t/t或小于0.2t/t。

[0107] 如将在实施方式中说明的,在一些优选的实施方式中,CO₂排放量可达到小于0.1t/t或甚至0.05t/t的值,其对应于接近99%的CO₂捕获值。

[0108] 关于该设备,炉有利地配备有能够燃烧天然气和合成气的双燃料燃烧器。本发明可能需要安装空气分离单元(ASU)以生产富氧空气和可选的氮气。

[0109] 本发明还可以应用于氨/尿素工艺和设备。氨/尿素设备是包括第一氨合成工段和用于从氨和CO₂合成尿素的第二工段的设备,其中在第一工段中产生的氨的至少一部分供给到第二工段。在这种情况下,在脱二氧化碳步骤期间分离的CO₂也有利地供给到所述第二尿素合成工段。

[0110] 下面列出了本发明的主要优点。

[0111] CO₂的分离是由具有高浓度CO₂(15-25%mol)并且处于较高压力下的合成气进行的,因此从该流中分离CO₂更容易并且需要比从燃烧烟道气中分离出的CO₂更低的能量消耗。

[0112] 根据本发明的系统不需要溶剂以从烟道气中捕获CO₂。

[0113] 富氧空气的使用带来了各种优势:

[0114] -它增加了合成热的热值;

[0115] -对于相同的热量释放,合成气的燃烧比天然气的燃烧产生更少的烟道气,因为氢气(包含在合成气体中)的燃烧随着摩尔数的减少而发生,这与甲烷的燃烧不同,使得重整器的对流电流较小,以及需要功率较小的引风(ID)风扇。

[0116] -其限制了氮气(这是一种试剂)的烟道损失,避免了N₂分离和压缩造成的能量浪费;不能增加用于合成的氮气的产生;

[0117] -其允许保持用于天然气的转化的高温,没有避免与 NH_3 合成的化学计量(典型的常规空气燃烧工艺)有关的引入过量氮气的限制,其中高转化率的甲烷导致最小化的二氧化碳排放。

[0118] 在具有二级空气供给重整器的常规设备中,工艺空气以化学计量的量被供给到所述二级重整器,即以在补充气中达到约3的H/N比所需的量。这意味着不能自由选择空气流量(特别是引入重整器的氧气量),例如为了实现NG的完全转化。

[0119] 相反,如果将氧化剂和氮气分别供给到该工艺中,则可以选择氧化剂的流量,以获得天然气的完全转化,并且可选地在下游添加所需的补充气组成需要的氮气。完全转化的优点是生产甲烷含量较低的合成气,从而降低 CO_2 排放量。

[0120] 本发明的另一个优点是前端中较大的气体流量允许回收更多的热量并产生更多的蒸汽。在前端产生的较大的蒸汽限制了相应的辅助蒸汽发生装置的负荷。优点在于,燃料消耗(和二氧化碳排放的潜在来源)仅由初级重整器或燃烧加热器表示。如果用合成气替换重整器的燃料(并且如果必要的话,更换相关的燃烧器),则获得 CO_2 排放的显著消除或归零。

[0121] 另一个优点在于,本发明不必要从脱除 CO_2 的合成气中分离氢气,即将脱除 CO_2 的合成气纯化成富含 H_2 和废气的气体,以便获得进入大气的低 CO_2 排放。在可能的甲烷化之后,脱除 CO_2 的合成气可以直接用于氨合成。

[0122] 在一些实施方式中,进行合成气纯化以降低该工艺的总能量消耗会是有利的。

[0123] 当应用于设备的改造时,本发明实现了显著的协同作用,其可以减少 CO_2 排放而没有生产损失,其限制了修改和成本。这是因为本发明:

[0124] -大幅减少前端的气体流量,因此相关的装置和(二级、变换反应、脱二氧化碳或甲烷化)管路适合于更大的容量;

[0125] -所述更大的容量对应于用作燃料的合成气;

[0126] -可以使用来自二级重整器的高输出温度(获得甲烷的完全转化),这是因为氮气与氧气分开加入;因此,根据本发明的方法产生额外的气体用作燃料,而不需要对初级重整器进行昂贵的修改,甚至当所述重整器基本上处于其容量的限制时;

[0127] -由于本发明增加了 CO_2 分压并降低了吸收器中的气体流量,因此 CO_2 去除工段的瓶颈被解除;

[0128] -脱除 CO_2 的合成气的燃烧产生的烟道气少于NG,使得重整器和ID风扇的对流电流较少充电;

[0129] -必须仅修改前端,而后端(合成气压缩机、氨合成、制冷工段)基本不变。

[0130] -该工艺不需要对合成气进行强纯化以去除惰性组分,使用甲烷化器(通常是现有的)就足够了;特别是,没有必要进行合成气到 H_2 和废气流的任何分离。

附图说明

[0131] 图1示出本发明的第一实施方式。

[0132] 图2示出第二实施方式。

[0133] 图3示出第三实施方式。

[0134] 图4示出第四实施方式。

具体实施方式

[0135] 图1示出了根据基于氧自热重整器ATR和预重整器来实施本发明的模式的工艺。

[0136] 图1中的方框表示以下系统或装置：

[0137] AUX 装料预热炉和辅助锅炉

[0138] PRE 预重整器

[0139] ATR 自热重整器

[0140] POX 部分氧化反应器

[0141] SHF 变换工段

[0142] CDR CO₂去除工段(脱碳)

[0143] MET 甲烷化器

[0144] SYN 合成工段

[0145] HRU 氢气回收工段

[0146] ASU 空气分离(分馏)工段

[0147] 包含天然气和蒸汽的装料10在AUX中预热,并经由重整器PRE和ATR 转化成合成气11。自热重整器ATR用富氧空气或氧气的流22来操作。

[0148] 包含H₂、CO和CO₂的合成气在SHF中经历变换反应,然后在CDR中进行CO₂的去除。SHF工段可包括在不同温度下的变换处理。工段CDR例如使用胺水溶液对气体进行化学/物理洗涤。

[0149] 工段CDR产生脱除CO₂的合成气12和CO₂的流13,其可以被隔离或用于其他工艺目的,例如以生产尿素。

[0150] 优选地,合成气12具有以下组成:98%的H₂,1%的CO+CH₄,0.1%的CO₂,0.9%的Ar+N₂。

[0151] 所述脱除CO₂的合成气12的一部分14用作前端中的炉中的燃料,例如在装料加热器(AUX块)中。在甲烷化器MET中进一步处理合成气的剩余部分18。

[0152] 在该实施例中,合成气的燃料馏分14与HRU工段的尾气15一起经由燃料管线16供给至块AUX的一个或多个用户。可选地,合适量的天然气17(修整气体)加入到气体16中。

[0153] 来自空气分离工段ASU的氮气18在其通过甲烷化器(可选的)内部之后被添加到合成气的工艺馏分18中。

[0154] 由此获得的气体与从HRU工段回收的氢气的流20一起供给合成工段 SYN。所述合成工段产生氨23和在用于回收其中所包含的氢气的工段HRU 中处理的清洗气的流21。

[0155] 除氮气19之外,分离工段ASU还产生用于自热重整器ATR的富氧空气或氧气的流22。

[0156] 图2示出了根据基于初级重整和ATR实施本发明的优选方式的工艺。

[0157] 图1中的块SMR表示初级重整器(或蒸汽重整器)加辅助装置,例如蒸汽发生器。图2中的其余符号对应于图1中的符号,因此不再重复描述。

[0158] 图2还示出了用于从单元HRU回收一部分尾气15以供给初级重整器 SMR的可选管线15a。

[0159] 图3示出了类似于图1的基于ATR的工艺,但包括在PUR工段中纯化合成气的工艺馏分,其在该实施例中包括PSA单元。

[0160] 从脱除CO₂的合成气12分离的燃料馏分14被分成在前端的炉中用作燃料的第一部分14a,例如在块AUX中,和作为过量燃料输出的第二部分14b。在PSA单元中进一步处理合成气的剩余部分18。

[0161] PSA单元的流出物的一部分23(可选地)作为过量燃料输出。所述部分23具有比气体部分14b更高的氢气纯度。

[0162] 在图3所示的实施例中,作为燃料馏分分离的合成气的部分14a与PSA单元的尾气25一起经由燃料管线26供给块AUX的一个或多个用户。

[0163] 图4示出了基于POX的工艺,包括在包含干燥器和LNW(液氮洗涤)的工段PUR中纯化合成气的工艺馏分。

[0164] 以与图3中所示的实施方式类似的方式,在这种情况下,同样,与脱除CO₂的合成气12分离的燃料馏分14被分成用作例如块AUX中的燃料的第一部分14a,以及作为过剩燃料输出的第二部分14b。所述部分14a与工段PUR的尾气35一起经由燃料管线36供给块AUX的一个或多个用户。所述尾气35来自于由LNW的尾气和干燥器的尾气的组合。

[0165] 根据本发明的工艺允许生产氨时排放约0.1t/t的CO₂,而现有技术中约为0.7t/t。

[0166] 所示的所有配置可以是使用空气供给的二级重整器改造氨设备的结果。

[0167] 在一个实施方式中,改造工艺基本上包括以下步骤:

[0168] 安装ASU单元以产生氧气或富氧空气的流22;

[0169] 修改二级重整器以接受所述流22而不是空气;

[0170] 增加用于该工艺的天然气的比例分数并减少用于燃料的天然气的比例分数;

[0171] 改造现有的天然气脱硫工段,以提高其工艺气体流量的容量;

[0172] 改造现有的工段CDR,以便由于要分离的CO₂量更大而增加其容量。

[0173] 可以理解的是,改造不需要对重整器、前端的换热器和管道以及变换工段进行昂贵的修改。这是由于:尽管产生了额外的气体馏分(燃料馏分)的额外气体的产生,但是通过前端的气体的体积流量不增加。

[0174] 实施例:

[0175] 下表1涉及一种产能为每天3000公吨氨(MTD)的设备。

[0176] 表1比较了以下选项:

[0177] (1) 现有技术的设备,其具有初级重整器和空气供给的二级重整器。

[0178] (2) 根据选项(1)的现有技术的设备,其中从初级重整器的烟道气中捕获CO₂。

[0179] (3) 根据本发明的设备,如图1所示。

[0180] (4) 根据本发明的设备,如图2所示。

[0181] 表1

选项		(1) 现有技术	(2) 现有技术	(3) 本发明	(4) 本发明
NH ₃ 生产	MTD	3000	3000	3000	3000
基于气体 LHV 的净天然气消耗量 (进料+燃料-输出至例如尿素的蒸汽)	Gcal/t NH ₃	6.7	7.4	7.0	6.9
	Gcal/t NH ₃		+0.7	+0.3	+0.2
[0182] 在工艺中捕获的 CO ₂	MTD	3600	3600	5200	5100
到大气中的 CO ₂ (烟道气中包含的)	MTD	2100	200	200	200
到大气中的 CO ₂ (烟道气中包含的)	t/t NH ₃	0.7	0.1	0.1	0.1
主要设备尺寸					
总燃烧加热器负荷 (重整器/燃烧加热器+辅助锅炉)	%	100	120	75	105
工艺 CO ₂ 去除容量	%	100	100	145	140
ASU O ₂ 容量	%	n/a	n/a	100	60
前端的流量 (二级输出/ATR)	%	100	100	120	97

[0183] 该表表明,根据本发明的工艺(选项3)需要前端,该前端也适合于生产在炉中用作燃料的气体馏分;实际上,在该工艺中捕获的CO₂量为 5200MTD(而选项(1)和(2)为3600),前端的合成气流量比图1和2多约20%。尽管如此,设备的消耗量远低于选项(2)(7.0而不是7.4Gcal/MT),并且与根据选项(1)的无需捕获的设备具有竞争力。炉的总负荷仅为选项(1)的75%。

[0184] 在选项(4)中,所获得的能量消耗小于选项(3),即等于6.9Gcal/MT,并且设备的成本也较低。这是因为,在选项(4)中,工艺中分离的CO₂量少于选项(3);炉的负荷大于(3)中的负荷,但与选项(1)和(2)相当;耗氧量明显少于(3);前端的流量明显小于(3),并且与(1)和(2)相当。

[0185] 这些实施例表明新工艺如何比现有技术更有效和更具竞争力。

[0186] 该实施例还示出了修改根据选项(1)操作的设备的优点,优选地实施选项(4)。事实上,在这种情况下,炉的负荷和气体的流量基本保持不变,同时减少了CO₂排放。因此,本发明实现了在不损失生产的氨的情况下使传统设备的CO₂排放最小化的目的。

[0187] 下表2涉及一种容量为每天生产3000公吨氨(MTD)的设备,从蒸汽和电力的角度来看,这是自给自足的。该工艺包括与隔离的CO₂的压缩到高达100巴的压力相关的消耗。对于每个工艺,所示的天然气消耗量和CO₂排放量也考虑了AUX中用于驱动所有涡轮机的过热蒸汽产量,以及该工艺所需的电力的产生。

[0188] 表2比较了以下选项:

[0189] (1) 根据本发明的设备,具有如图2所示的SMR+ATR,在变型中:

[0190] a. 总S/C比=2.7,由HTS和LTS组成的变换,甲烷化器,修整燃料具有对应于炉所需的负荷的10%;

[0191] b.关于1a,但是没有修整燃料。

[0192] (2)根据本发明的设备,具有根据图3的预重整器+ATR,在以下变型中:

[0193] a.在总S/C比=2的情况下,由MTS和LTS组成的变换,PSA,修整燃料具有对应于炉所需的负荷的10%;

[0194] b.关于2a,但是没有修整燃料,在SHF下游和CDR上游的Selectoxo 工艺用于转化残留的CO。

[0195] (3)根据本发明的设备,具有POX,如图4所示,在变型中:

[0196] a.总S/C比=2,由MTS和LTS组成的变换,LNW干燥器,修整燃料具有对应于炉所需的负荷的10%;

[0197] b.关于2a,但是没有修整燃料,在变换反应的下游和CO₂去除的上游选择性催化氧化CO(Selectoxo™工艺)。

[0198] 表2

[0199]

	1a: SMR + ATR	1b SMR + ATR	2a ATR	2b ATR	3a POX	3b POX
NH ₃ 的每日产量, MTD	3000	3000	3000	3000	3000	3000
隔离 CO ₂ 的每日吞吐量, MTD	5600	5800	5100	5300	5350	5600
天然气净消耗量(例 1a), 无量纲	100%	100%	93%	93%	95%	95%
每单位氨产生的大气中的 CO ₂ 排放量, t CO ₂ /t NH ₃	0.15	0.075	0.17	0.10	0.15	0.05
CO ₂ 排放量的分布						
- 修整燃料	50%	0	20%	0	20%	0
- 工艺气体中的 CH ₄ 余量	15%	29%	40%	79%	30%	63%
- 工艺气体中的 CO 余量	34%	69%	39%	19%	49%	34%
- 工艺气体中的 CO ₂ 余量	1%	2%	1%	2%	1%	3%

[0200] 在表2中:

[0201] 本专利中定义的“修整燃料”;

[0202] “工艺气体中的CH₄余量”是前端产生的合成气的残留甲烷含量(即选项1中的SMR+ATR,选项2中的预重整器+ATR,选项3中的POX),在可选甲烷化的上游进行量化。

[0203] “工艺气体中的CO余量”是变换工段下游的合成气的残留一氧化碳含量;

[0204] “工艺气体中的CO₂余量”是CO₂去除工段下游的合成气的残留二氧化碳含量；

[0205] 鉴于表2,可以做出以下多个评价：

[0206] -在选项1a中的SMR+ATR的情况下,修整燃料提供最大百分比的CO₂排放;通过输出剩余燃料来避免修整燃料,以使排放量显著降低至小于0.1t/t,如表1b所示;同时,CO₂隔离量从5600增加到5800MTD。

[0207] -在SMR+ATR的情况下,工艺气体中的CO余量是选项1a中CO₂排放的第二大百分比,并且在选项1b中提供了最大的百分比;将Selectoxo工艺应用于选项1a或1b会显著降低CO₂排放量;工艺气体中的CH₄余量和工艺气体中的CO₂余量提供了较小百分比的CO₂排放。

[0208] -基于ATR和POX+纯化(2和3)的选项的总能耗明显低于基于SMR+ATR(1a和1b)的选项的总能耗;这主要是由于合成气纯化(提高了合成工段的效率并避免了清洗);因此,在这些选项(2a,3a;或2b,3b)中隔离的CO₂的量少于选项1a或1b中的。

[0209] -选项2a(ATR)和3a中使用修整燃料产生的排放量约占总排放量的20%,远低于选项1a,其通过确认在这两个选项中炉所需的热量比选项1a中的要少得多这一事实。

[0210] -在具有ATR或POX的实施方式中,由于与SMR+ATR相比,由于ATR和POX操作的较低S/C比,残留CO和CH₄具有较高的相关性;POX在比ATR更高的温度下操作,这导致更少的CH₄残留量,但是更多的CO残留量。

[0211] -在选项2b和3b中,通过选择性氧化CO以减少CO余量和避免修整燃料所实现的改进是显而易见的。

[0212] -值得注意的是,POX和ATR均可实现极低的排放量,-POX低至0.05,ATR低至0.1,-与SMR+ATR所实现的那些相比,其能耗较低,因此更为可取。

[0213] 上述实施例表明本发明如何能够实现极低的CO₂排放水平,对应于几乎总捕获量(>98%),而同时保持有竞争力的能量消耗水平。

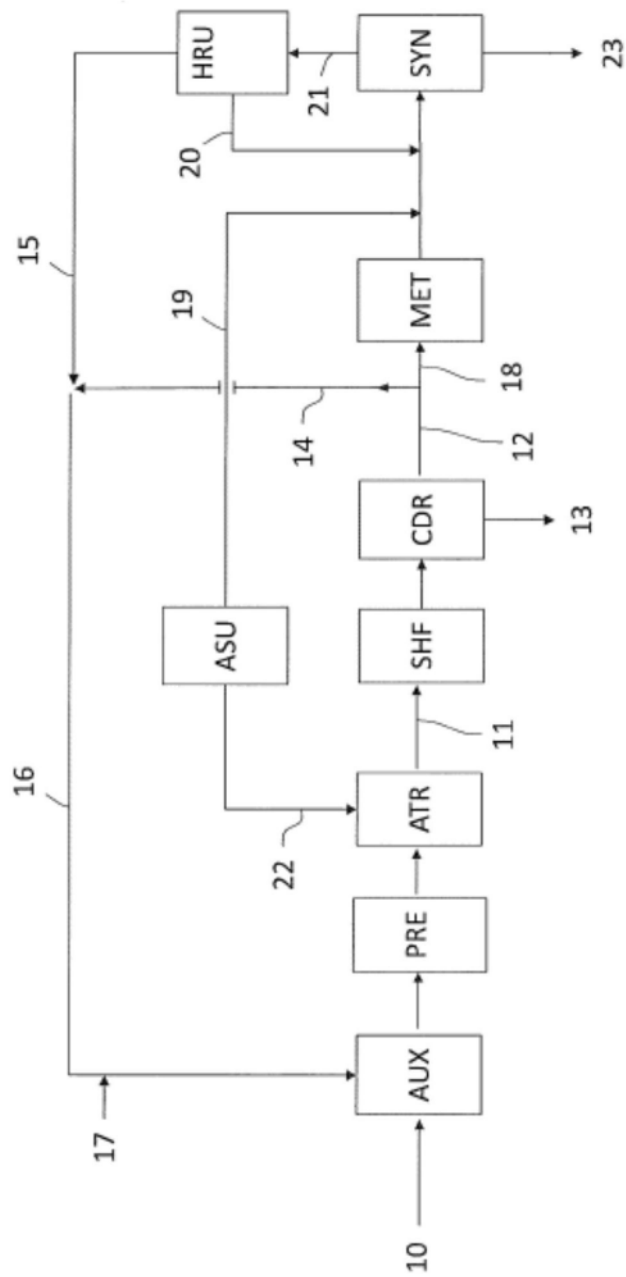


图1

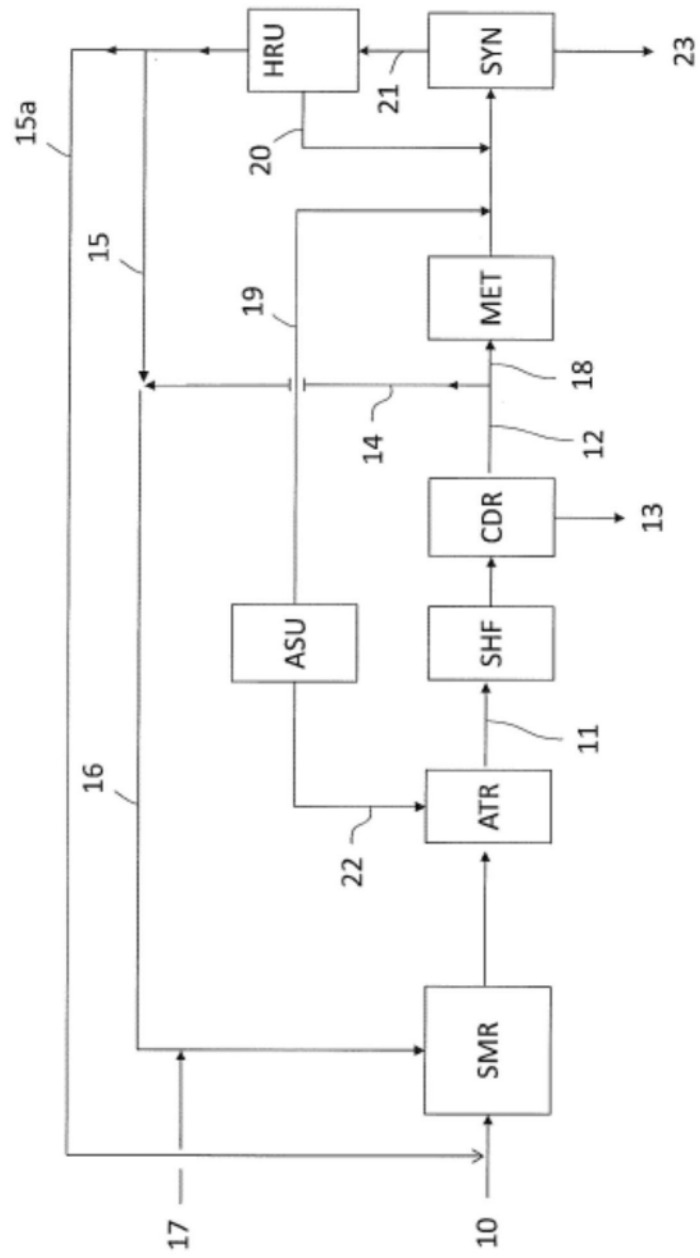


图2

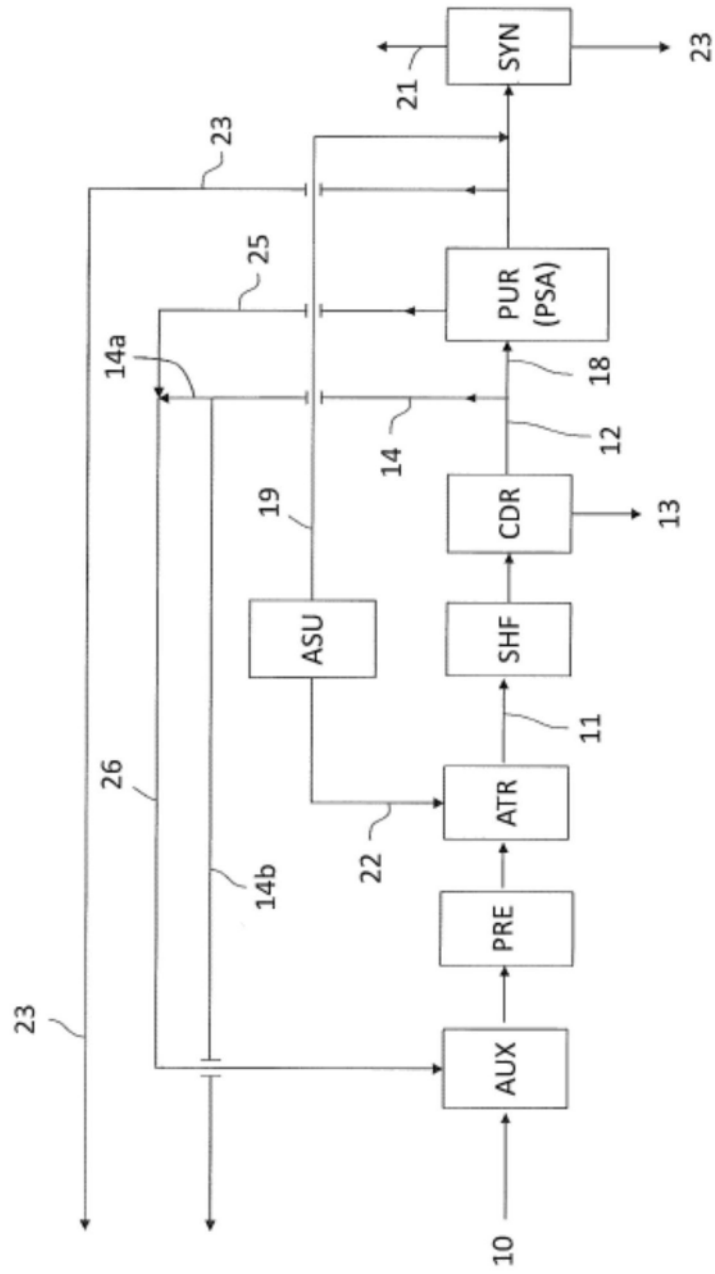


图3

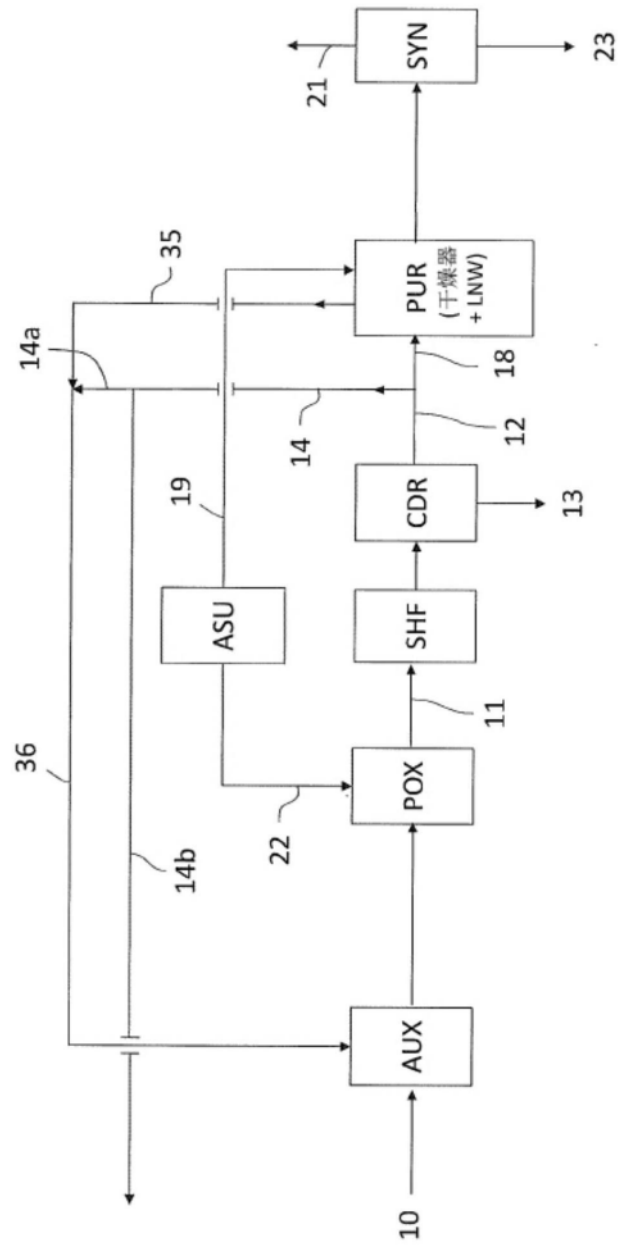


图4