



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111433151 A

(43)申请公布日 2020.07.17

(21)申请号 201880077762.8

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003

(22)申请日 2018.11.15

代理人 吕锋锋 吴小瑛

(30)优先权数据

PA201700701 2017.12.08 DK

(51)Int.Cl.

C01B 3/38(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.06.01

C10K 3/02(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/081410 2018.11.15

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2019/110269 EN 2019.06.13

(71)申请人 托普索公司

地址 丹麦灵比市

(72)发明人 P·M·莫滕森

K·阿斯伯格-彼得森

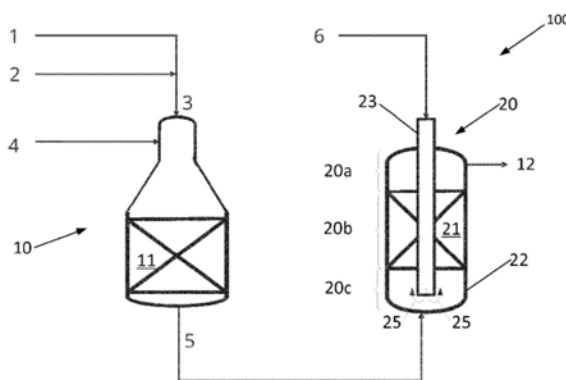
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

生产合成气的系统和方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于生产合成气的系统,包括:合成气产生反应器,其布置用于从烃进料流产生第一合成气;和后转化器,其包括容纳催化剂的壳体,该催化剂对催化蒸汽甲烷重整、甲烷化和逆水煤气变换反应具有活性;后转化器包括用于将富含CO₂的气流供应到后转化器的混合区中的导管,其中在混合区上游的导管中的富含CO₂的气流与在混合区下游流过催化剂的气体为换热关系;其中该系统进一步包括用于将来自合成气产生反应器的至少一部分第一合成气供应到后转化器的混合区中的管道,从而将至少一部分第一合成气和富含CO₂的气流合并成混合气体,混合区在催化剂的上游;其中后转化器还包括用于从后转化器排出产物合成气的出口。本发明还涉及相应的方法。



1. 一种用于生产合成气的系统,包括:

-合成气产生反应器,其布置用于从烃进料流产生第一合成气;和

-后转化器,其包括容纳催化剂的壳体,所述催化剂对催化蒸汽甲烷重整、甲烷化和逆水煤气变换反应具有活性;所述后转化器包括用于将富含CO₂的气流供应到所述后转化器的混合区中的导管,所述混合区位于所述催化剂的上游,其中在所述混合区上游的所述导管中的富含CO₂的气流与流过所述混合区下游的催化剂的气体为换热关系;

其中所述系统进一步包括用于将来自所述合成气产生反应器的至少一部分所述第一合成气供应到所述后转化器的所述混合区中的管道,从而将所述至少一部分第一合成气和所述富含CO₂的气流合并成混合气体;

其中所述后转化器还包括用于从所述后转化器排出产物合成气的出口。

2. 根据权利要求1所述的系统,其中所述合成气产生反应器是自热重整反应器、热部分氧化反应器、催化部分氧化反应器或蒸汽甲烷重整反应器。

3. 根据权利要求1或2所述的系统,其中所述导管包括第一部分,所述第一部分被布置,以使所述富含CO₂的气流以与所述产物合成气为换热关系的方式进行传输。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的系统,其中所述导管包括第二部分,所述第二部分被布置,以使所述富含CO₂的气流以与所述混合区中的混合气体为换热关系的方式进行传输。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的系统,其中所述富含CO₂的气流在火焰加热器中、在电加热加热器中、通过与离开所述后转化器的至少一部分产物合成气进行换热,和/或通过在进入后转化器之前与过热蒸汽进行换热而被加热。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的系统,其中所述催化剂是蒸汽重整催化剂。

7. 一种用于生产合成气的方法,包括:

-在合成气产生反应器中从烃进料流产生第一合成气;

-通过导管将富含CO₂的气流供应到后转化器的混合区中,其中所述后转化器包括容纳催化剂的壳体,其中在将所述富含CO₂的气流与至少一部分第一合成气于所述混合区中混合前,在所述混合区上游的所述导管中的所述富含CO₂的气流与流过催化剂的气体为换热关系,

-通过管道将来自所述合成气产生反应器的至少一部分第一合成气供应到所述后转化器的混合区中,从而将所述至少一部分第一合成气和所述富含CO₂的气流合并成混合气体,其中所述后转化器,所述催化剂对于催化蒸汽甲烷重整、甲烷化和逆水煤气变换反应具有活性,且其中所述混合区在所述催化剂的上游,

-通过在所述催化剂上进行蒸汽甲烷重整、甲烷化和逆水煤气变换反应,从所述混合气体产生产物合成气,以及

-从所述后转化器排出所述产物合成气。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述合成气产生反应器是自热重整反应器、部分氧化反应器、催化部分氧化反应器或蒸汽甲烷重整反应器。

9. 根据权利要求7或8所述的方法,其中所述富含CO₂的气流以与所述催化剂上游的所述产物合成气为换热关系的方式进行传输。

10. 根据权利要求7至9中任一项所述的方法,其中所述富含CO₂的气流以与所述催化剂

下游的所述混合区中的混合气体为换热关系的方式进行传输。

11. 根据权利要求7至10中任一项所述的方法,其中所述富含CO₂的气流在火焰加热器中、在电加热加热器中、通过与离开后转化器的至少一部分产物合成气进行换热、和/或通过在进入后转化器之前与过热蒸汽进行换热而被加热。

12. 根据权利要求7至11中任一项所述的方法,其中所述催化剂是蒸汽重整催化剂。

生产合成气的系统和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于生产合成气的系统。本发明还涉及一种用于生产合成气的方法。更具体地,本发明涉及旨在生产具有低 H_2/CO 比的合成气的系统和方法。

[0002] 发明背景

[0003] 数十年来,已知的是通过烃进料的蒸汽重整进行催化合成气生产。吸热蒸汽重整反应通常在蒸汽重整器(SMR)中进行。蒸汽重整器或蒸汽甲烷重整器具有多个装在炉子或火焰加热器中的催化剂填充管,以为吸热反应提供热量。管的长度通常为10-14米,内径为7-15厘米。吸热反应的热量是通过炉内燃烧器中的燃料燃烧来提供的。蒸汽重整器的合成气出口温度取决于合成气的应用,但通常在 $650^{\circ}C$ - $980^{\circ}C$ 的范围内。

[0004] 已知在蒸汽重整的催化合成气生产中使用的催化剂上的碳形成(carbon formation)是一个挑战,特别是对于生产具有相对较低的 H_2/CO 比的合成气而言。这样的耐碳催化剂例如为贵金属催化剂、部分钝化的镍催化剂和助活化的镍催化剂。此外,工业规模的富含 CO_2 的气体的重整通常需要水的共同进料以降低碳形成所需气体的严重程度。从热力学观点来看,进料中具有高浓度的 CO_2 和低浓度的蒸汽以促进以低的 H_2/CO 比产生合成气是有利的。但是,由于可能会在催化剂上发生碳形成,因此在这种条件下运行可能不可行。

[0005] 通过蒸汽重整来生产具有低的 H_2/CO 比的合成气的替代方案是硫钝化重整(SPARG)方法,可用于生产具有相对低的 H_2/CO 比的合成气。该方法需要将所产生的合成气脱硫以产生无硫的合成气。

[0006] 可以在“Industrial scale experience on steam reforming of CO_2 -rich gas”, P.M.Mortensen&I. Dybkjær, Applied Catalysis A:General, 495(2015), 141-151中找到有关生产低的 H_2/CO 比的合成气的各种方法的更多详细信息。

[0007] 基于自热重整(ATR)的方法是生产合成气的替代途径,尤其是在需要较低的氢气/一氧化碳比时。ATR反应器的主要元件是容纳在耐火衬里的压力壳内的燃烧器、燃烧室和催化剂床。在ATR反应器中,亚化学计量的氧气使烃进料流部分燃烧,然后在蒸汽重整催化剂的固定床中对部分燃烧的原料进行蒸汽重整。由于高温,在燃烧室中也会发生一定程度的蒸汽重整。蒸汽重整反应伴随着水煤气变换反应。通常,相对于蒸汽重整和水煤气变换反应,气体在反应器的出口处等于或接近平衡。出口气体的温度通常在 $850^{\circ}C$ 和 $1100^{\circ}C$ 之间。ATR的更多细节和完整描述可以在现有技术中找到,例如“Studies in Surface Science and Catalysis”, Vol.152, “Synthesis gas production for FT synthesis”; Chapter 4, p. 258-352, 2004。

[0008] ATR反应器在使用烃进料流的反应中使用氧气和蒸汽,并任选使用二氧化碳,以形成合成气。出口气体中氢气/一氧化碳比取决于选定的操作条件,包括添加到烃进料流和/或ATR反应器中的蒸汽和二氧化碳的量。增加二氧化碳的量会降低产物合成气中氢/一氧化碳比,但由于流量较高,也会增加耗氧量以及反应器的尺寸。

[0009] 在本领域中还已知可以通过换热重整来进行蒸汽重整。在换热重整中,来自蒸汽重整器或ATR反应器的热产物流用作驱动蒸汽重整反应的热源。例如,EP-0033128和EP-

0334540涉及并联布置,其中将烃进料流与辐射炉和换热重整器并联引入。然后将来自辐射炉的部分重整气体用作换热重整器中重整反应的热源。

[0010] 其他并联布置将换热重整和自热重整结合在一起。EP0983963、EP1106570和EP0504471涉及的方法是将烃进料流与换热重整器和自热重整反应器并联引入。来自自热重整器的热产物合成气用作换热重整器中发生的重整反应的换热介质。

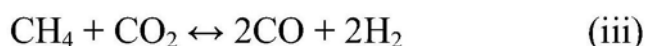
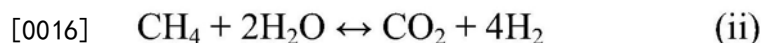
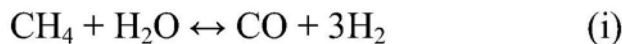
[0011] 换热重整器也可以放置在蒸汽重整器或ATR反应器上游并与其串联。

[0012] 在大多数情况下,离开换热重整器的产物合成气的温度为500-750℃。

[0013] 换热重整有潜力提高整个工厂的效率并节省燃料和/或氧气。然而,当将来自蒸汽重整器或ATR反应器的热产物流冷却以为蒸汽重整反应提供热量时,尤其在生产富含CO的合成气中的换热重整中的挑战是金属尘化(metal dusting)。金属尘化在本领域中是已知的(参见例如Studies in Surface Science and Catalysis”,Vol.152,”Synthesis gas production for FT synthesis”;2004,Chapter 4,section 2.3.4.3.p.304-305),并且是当金属与400-800℃的含CO气体接触时可能发生的一种腐蚀。

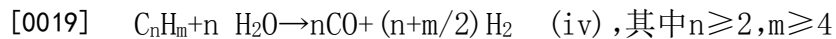
[0014] 本发明的目的是提供一种用于生产具有比SMR或ATR反应器中通常可能的H₂/CO比更低的合成气的系统和方法,同时当使用ATR反应器时,减少在SMR中使用的催化剂上发生碳形成的风险,并降低耗氧量和反应器尺寸。本发明的另一个目的是提供一种系统和方法,其可用于以增加的容量改造现有系统和方法(基于ATR反应器或SMR)。本发明的又一个目的是提供一种比SMR或ATR反应器具有更高效率的系统和方法。本发明的又一个目的是提供一种富含CO的合成气,即,低H₂/CO比低于2.5,优选低于2.0,更优选低于1.8或甚至低于1.6的合成气。术语“富含CO的合成气”意指与术语“具有低H₂/CO比的合成气”同义。术语“合成气”意指包含氢气、一氧化碳(可能还包括二氧化碳)和少量其他气体(例如氩气、氮气等)的气体。

[0015] 术语“重整”意指根据以下一个或多个反应进行的蒸汽重整:

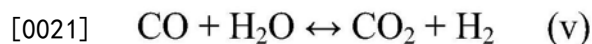


[0017] 反应(i)和(ii)是蒸汽甲烷重整反应,而反应(iii)是干甲烷重整反应。

[0018] 对于高级烃,即,C_nH_m,其中n≥2,m≥4,式(i)概括为:



[0020] 通常,重整伴随有水煤气变换反应(v):



[0022] 术语“蒸汽甲烷重整”意指涵盖从箭头的左侧向右侧进行的反应(i)和(ii),而术语“甲烷化”意在涵盖从箭头的右侧向左侧进行的反应(i)和(ii)的逆反应。因此,术语“蒸汽甲烷重整和甲烷化反应”是指反应(i)和(ii)趋于平衡。术语“逆水煤气变换”是指从箭头的右侧向左侧运行的反应(v)的反应。在大多数情况下,所有这些反应在相关反应器的催化剂床或催化剂区域的出口处处于或接近平衡状态。

[0023] 发明概述

[0024] 在下文中,参考本发明的实施方案。然而,应该理解,本发明不限于具体描述的实

施方案。与之相比,可以考虑以下特征和元素的任何组合,无论是否与不同的实施方案相关,以实现和实践本发明。

[0025] 此外,在各种实施方案中,本发明提供了优于现有技术的许多优点。然而,尽管本发明的实施方案可以实现优于其他可能的解决方案和/或相对于现有技术的优点,给定实施方案是否实现特定优点并不限制本发明。因此,以下方面、特征、实施方案和优点仅是示例性的,并且不被认为是所附权利要求的要素或限制,除非在权利要求中明确叙述。同样,对“本发明”的引用不应解释为本文公开的任何发明主题的概括,并且除非在权利要求中明确叙述,否则不应认为是所附权利要求的要素或限制。

[0026] 本发明的一个方面涉及生产合成气的系统。该系统包括布置成用于从烃进料流产生第一合成气的合成气产生反应器,以及包括容纳催化剂的壳体的后转化器,其中催化剂对催化蒸汽甲烷重整、甲烷化和逆水煤气变换反应具有活性。后转化器包括用于将富含CO₂的气流供应到后转化器的混合区中的导管,其中混合区位于后转化器的催化剂上游。在混合区上游的导管中的富含CO₂的气流与来自后转化器的催化剂的产物合成气,流过混合区下游的催化剂的气体,和/或混合气体为换热关系。该系统进一步包括用于将来自合成气产生反应器的至少一部分第一合成气供应到后转化器的混合区中的管道,从而将至少一部分第一合成气和富含CO₂的气流合并成混合气体,混合区位于催化剂上游。

[0027] 最后,后转化器包括用于从后转化器排出产物合成气的出口。优选地,导管被全部或基本上容纳或包含在后转换器内。

[0028] 富含CO₂的气流通过与来自后转换器的催化剂的产物合成气,流过催化剂的气体,和/或混合气体进行换热而被加热,随后

[0029] 第一合成气在后转化器的混合区内与富含CO₂的气流混合,从而提供混合气体,随后。随后,将混合气体引导通过催化剂的床或区域,从而提供第二合成气,其为产物合成气。催化剂容纳在后转化器的壳体内和导管外部,即,在导管和壳体之间。以催化剂材料的床或区域提供催化剂。作为替代构造,催化剂被容纳在后转化器的壳体内并且在几个导管外侧,即,在多个导管和壳体之间。多个导管用作CO₂的几个进料点。以催化剂材料的床或区域提供催化剂。作为另一种替代构造,将催化剂容纳在后转化器的一个或多个管内,同时将富含CO₂的气体沿这种填充有催化剂的管进行引导并与这种填充有催化剂的管为换热关系。后转化器被来自合成气的热量间接加热,因为富含CO₂的气流在进入混合区之前通过与产物合成气进行换热而被加热。因此,与例如直接由火焰重整器生产类似的合成气相比,整个工艺的能量消耗降低。此外,向混合区中添加富含CO₂的气体有助于抑制Boudouard反应,即,反应 $2CO \rightarrow CO_2 + C$ 。因此,使得能够在催化剂上使用合成气来换热,而不会过度增加由于混合区中气体的温度降低而增加在下游催化剂上发生碳形成的风险。最后,由于换热关系被合并到后转换器中,因此减少或甚至去除了对单个或单独换热器的需求。这使得该构造适合于改造已经现有的合成气工厂。

[0030] 术语“管道(pipe)”旨在表示用于将热气体从一个反应器引导至另一反应器的任何适当的通道、管道、管或其他装置。术语“混合区在重整反应器的催化剂上游”意指从富含CO₂的气流的流动方向观察和/或从混合气体的流动方向观察,混合区在催化剂上游。术语“后转化器”意指合成气生成反应器下游的反应器,例如蒸汽甲烷重整器,其中蒸汽重整、甲烷化和逆水煤气变换反应在后转化器中达到平衡。来自合成气生成反应器的合成气在后

转化器中被转化为产物合成气,该产物合成气的 H_2/CO 比低于来自合成气生成反应器的合成气。

[0031] 在一个实施方案中,合成气产生反应器是蒸汽甲烷重整反应器。产生第一合成气的蒸汽甲烷重整反应器与具有用于供应富含 CO_2 的气流(该富含 CO_2 的气流与后转化器内的催化剂为换热关系)的导管的后转化器的并联布置的组合使得能够将产物合成气的组成改变为具有这样组成的气体,其在典型的蒸汽甲烷重整器构造中对于碳形成而言将被认为是严苛的,而在本发明的概念中不是严苛的。因此,所得合成气的 H_2/CO 比可以低于仅用蒸汽重整器可能达到的 H_2/CO 比。

[0032] 在另一个实施方案中,合成气产生反应器是自热反应器(ATR反应器)。产生第一合成气的ATR反应器与具有用于供应富含 CO_2 的气流(该富含 CO_2 的气流与后转化器内的催化剂为换热关系)的导管的后转化器的并联布置的组合使得与ATR反应器相比,能够增加所产生的一氧化碳量/单位耗氧量,还可以减少ATR反应器的尺寸/单位所产生的一氧化碳。

[0033] 根据本发明,与没有布置用于将富含 CO_2 的气流供应到混合区中的导管的情况相比,通过与来自后转化器的催化剂的产物合成气,流过催化剂的气体和/或混合气体进行换热来加热富含 CO_2 的气流,最终导致后转化器的产物合成气冷却。因此,将富含 CO_2 的气流加热到紧接混合区上游获得的温度所需的至少一部分加热负荷间接地通过第一合成气的冷却而产生。因此,不需要通过例如天然气的燃烧来提供加热富含 CO_2 的气流所需的加热负荷。因此,与通过燃烧提供热负荷的其他更常规的工艺相比,该工艺的整体效率得以提高。此外,由于添加 CO_2 ,与通过ATR反应器或SMR而产生的第一合成气相比,流过催化剂的气体具有更低的金属尘化热力学势能。

[0034] 此外,流过催化剂的气体的温度优选为 $700^\circ C$ 至 $1000^\circ C$,优选高于 $800^\circ C$,更优选高于 $850^\circ C$,最优选高于 $900^\circ C$ 。在这些温度下,与常规的换热重整器中的条件相比,通过例如以Boudouard反应表示的用于金属尘化的热力学势能更低,因此降低了后转化器中所用催化剂材料的金属尘化风险。流过催化剂的气体的较高温度也是有利的,因为甲烷含量随温度升高而降低。通常,进入混合区的 CO_2 气体的最高温度将比离开合成气产生反应器的第一合成气的温度低出约 $40^\circ C$ 以上,因为低的差异将导致在后转换器内部需要大的换热区。优选地,进入混合区的 CO_2 气体的最高温度将比离开合成气产生反应器的第一合成气的温度低出约 $60^\circ C$ 以上。

[0035] 富含 CO_2 的气流与后转化器内的气体之间的换热优选地确保富含 CO_2 的气流在混合点处的温度在约 $500^\circ C$ 至 $1000^\circ C$ 之间,更优选在 $700^\circ C$ 至 $1000^\circ C$ 之间,最优选在 $800^\circ C$ 至 $1000^\circ C$ 之间。有利的是,富含 CO_2 的气流的温度在混合点较高,以确保混合区中的混合气体的温度以及由此催化剂床或催化剂区域中的混合气体具有高的温度,从而避免了后转化器中催化剂上的碳形成。催化剂的温度取决于操作条件,但是通常将高于 $750^\circ C$,更优选高于 $800^\circ C$,更优选 $850^\circ C$,最优选高于 $900^\circ C$ 。催化剂的典型最高温度为约 $1000^\circ C$ 。

[0036] 因此,本发明使得能够提高合成气生成反应器的容量,其中后转化器能够产生更多的一氧化碳。另外,该系统提供了合成气组成的调节,因为添加富含 CO_2 的气流可使产生的 H_2/CO 比低于通常在单个合成气产生反应器中可获得的 H_2/CO 比。

[0037] 术语“具有低的 H_2/CO 比的合成气”意在与术语“富含 CO 的合成气”同义,并且意指表示具有 H_2/CO 比低于2.5的合成气,更优选地为具有 H_2/CO 比低于2.0的合成气,更优选具有

H₂/CO比低于1.8的合成气,甚至更优选具有H₂/CO比低于1.6的合成气。此外,术语“富含CO₂的气体”是指具有至少50干摩尔%,例如至少70干摩尔%,例如至少90干摩尔%的CO₂含量的气流。

[0038] 在此上下文中,术语“O/C”或“O/C比率”是原子氧/碳比的缩写。氧/碳比是气体中氧的摩尔数与碳的摩尔数之比。此外,术语H/C或“H/C比”是原子氢/碳比的缩写。氢/碳比是气体中氢的摩尔数与碳的摩尔数之比。此外,术语S/C或“S/C比”是蒸汽/碳比的缩写。蒸汽/碳比是气体中烃中蒸汽的摩尔数与碳的摩尔数之比。因此,S/C是气体中烃中蒸汽的总摩尔数除以碳的总摩尔数。应该注意的是,比率S/C中的术语“C”因此不同于比率H/C和O/C中的“C”,因为在S/C中,“C”仅来自烃,而在O/C和H/C中,“C”表示气体中的所有碳。

[0039] 从后转化器输出的产物合成气可以在后转化器的下游进行进一步的处理步骤,例如在分离单元中分离。例如,可以分离出产物合成气中的CO₂。分离单元可以例如是闪蒸分离单元、变压吸附(PSA)单元、变温吸附(TSA)单元、膜单元、CO₂洗涤、或CO₂分离和冷箱的组合。冷箱定义为一种低温过程,用于将H₂、CO和其他气体的混合物分离为某种纯净程度的CO流,某种纯净程度的H₂流以及从进料流中剩余的平衡流。

[0040] 闪蒸分离是指相分离单元,其中根据给定温度下的热力学相平衡将流分为液相和气相。

[0041] CO₂洗涤是指利用诸如化学吸收之类的工艺从工艺气体中去除CO₂的单元。在化学吸收中,使含CO₂的气体通过与CO₂反应并以此方式结合的溶剂。大多数化学溶剂是胺,分为单乙醇胺(MEA)和二乙二胺(DGA)的伯胺、二乙醇胺(DEA)和二异丙醇胺(DIPA)的仲胺、或三乙醇胺(TEA)和甲基二乙醇胺(MDEA)的叔胺,也可以使用氨水和液态碱式碳酸盐,如K₂CO₃和NaCO₃。

[0042] 变压吸附是指将重质气体(例如CO₂)与轻质气体(例如H₂)吸附分离的单元。在这种类型的设备中,重质气体在吸附材料上的吸附和解吸之间建立了动态平衡。吸附可以由空间、动力学或平衡效应引起。确切的机理将由所用的吸附剂决定,平衡饱和度将取决于温度和压力。通常,吸附剂材料在工艺气体中进行处理,直到接近饱和为止,随后需要再生。可以通过改变压力或温度来完成再生。实际上,这意味着使用两个反应器的工艺,首先在一个反应器中使吸附剂在高压或低温下饱和,然后切换反应器,此时通过降低压力或提高温度从同一反应器中解吸重质气体。

[0043] 膜是指在至少部分固体屏障(例如聚合物)上的分离,其中各个气体物质的运输以其渗透性所限定的不同速率发生。这允许膜的截留物中的组分的向上浓缩或稀释。

[0044] 低温分离是指利用气体中不同物质的相变通过控制温度从气体混合物中分离出各个组分的过程。

[0045] 合成气产生反应器包括用于将烃进料流(可能与二氧化碳和蒸汽一起)进料至合成气生成反应器的第一入口,且可能具有单独的用于引入含氧流的入口,以及用于排出第一合成气的出口。该系统可以包括用于允许至少一部分第一合成气绕过后转化器的装置。第一合成气的这种旁路部分随后可与来自后转化器的产物合成气结合,从而提供第二产物合成气。

[0046] 术语“烃进料流”是指包含烃气体与一种或多种烃以及可能的其他成分,例如CO₂和/或蒸汽的进料流。“烃气体”的例子可以是天然气、城市煤气、甲烷或甲烷与高级烃的混

合物。通常,烃进料流是除了蒸汽和可能添加到烃气体中的二氧化碳之外,还包含微量氢气、一氧化碳、二氧化碳、氮气或氩气或其组合的烃气流。

[0047] 对于重整过程,“烃气流和蒸汽”的实例是例如甲烷、蒸汽和其他可能的氧化性气体(例如二氧化碳)的混合物。烃气流和蒸汽的另一个实例是天然气和蒸汽的脱硫和预重整流。

[0048] 术语“烃进料流”旨在表示包括烃气流以及可能还包括蒸汽、二氧化碳或其他气体的气体流。

[0049] 通常,烃进料流将进行脱硫以除去进料中的任何硫,从而避免使该方法中的催化剂失活。

[0050] 任选地,烃进料流还将根据反应(iv)在约350–550°C的温度范围内经历绝热预重整作为所述方法中的初始步骤以转化高级烃。绝热预重整通常发生在脱硫步骤的下游。预重整消除了后续工艺步骤中在催化剂上由高级烃形成碳的风险。烃进料流的实例是天然气和蒸汽的脱硫和预重整流。

[0051] 应当理解,术语“入口”和“出口”不是限制性的。因此,这些术语还涵盖了例如合成气产生反应器的单元具有多于一个入口和/或出口的可能性。

[0052] 在其他实施方案中,系统的合成气产生反应器是热部分氧化反应器或催化部分氧化反应器。

[0053] 在TPOX反应器中,在高温下在耐火衬里反应器中,烃进料流和氧化剂在没有催化剂的情况下进行热反应。离开TPOX的合成气的温度通常将高于1200–1300°C或甚至更高。不涉及催化剂。很少或没有蒸汽或二氧化碳添加到烃进料流中,因为这可能促进烟灰的形成。自热重整反应器和热部分氧化反应器作为合成气产生反应器是特别有利的,因为离开反应器的第一合成气可获得高温。

[0054] 因此,当将气体加热的后转化器与SMR、ATR反应器、热部分氧化反应器或催化部分氧化反应器组合时,本发明是有用的。在合成气产生反应器包括置于ATR反应器上游并与其串联的SMR的情况下,本发明也是有用的。

[0055] 在一个实施方案中,导管包括第一部分,该第一部分被布置用于以与产物合成气为换热的关系传输富含CO₂的气流。因此,富含CO₂的气流通过换热沿容纳催化剂的后转化器的一部分和沿导管的第一部分进行加热。从富含CO₂的气流的流动方向观察,导管的第一部分在导管部分的上游,其中导管内的气体与流过催化剂的气体为换热关系。

[0056] 在一个实施方案中,导管包括第二部分,该第二部分被布置用于以与混合区域中的混合气体为换热的关系传输富含CO₂的气流。因此,CO₂气流通过换热而沿容纳催化剂的后转化器的一部分和沿导管的第二部分被加热。导管的第二部分在导管部分的下游,其中从富含CO₂的气流的流动方向观察,导管内的气体与流过催化剂的气体为换热关系。

[0057] 在一个实施方案中,富含CO₂的气流在火焰加热器中、在电加热加热器中、通过与离开后转化器的至少部分产物合成气换热、和/或通过进入后转化器之前与过热蒸汽换热而被加热。在进入后转化器之前,富含CO₂的气流的温度例如为200°C–600°C,更优选300°C–500°C。当富含CO₂的气流在进入后转化器之前被加热时,Boudouard反应被抑制。因此,降低了金属尘化的风险。

[0058] 在一个实施方案中,催化剂是蒸汽重整催化剂。蒸汽重整催化剂也表示蒸汽甲烷

重整催化剂或甲烷重整催化剂。蒸汽重整催化剂的实例是Ni/MgAl₂O₄、Ni/Al₂O₃、Ni/CaAl₂O₄、Ru/MgAl₂O₄、Rh/MgAl₂O₄、Ir/MgAl₂O₄、Mo₂C、W₂C、CeO₂、Al₂O₃载体上的贵金属,但也可以想到其它适于重整的催化剂。蒸汽重整催化剂被设置以催化蒸汽甲烷重整反应;然而,由于引入到后转化器的气体是包含氢气和一氧化碳的合成气流,蒸汽甲烷重整、甲烷化和逆水煤气变换反应都在后转化器中发生,并且从后转化器中输出的甲烷、蒸汽和一氧化碳的总含量增加。

[0059] 本发明的另一方面涉及生产合成气的方法,其包括:

[0060] -在合成气产生反应器中从烃进料流产生第一合成气;

[0061] -通过导管将富含CO₂的气流供应到后转化器的混合区中,其中使富含CO₂的气流在混合区中与至少一部分第一合成气混合之前,在混合区上游的导管中的富含CO₂的气流与流过催化剂的气体为换热关系,

[0062] -通过管道将来自合成气产生反应器的至少一部分第一合成气供应到后转化器的混合区中,从而将至少一部分第一合成气和富含CO₂的气流合并成混合气体,其中后转化器包含容纳催化剂的壳体,对催化蒸汽甲烷重整、甲烷化和逆水煤气变换反应具有活性的催化剂,且所述混合区在所述催化剂上游,

[0063] -通过在催化剂上进行蒸汽甲烷重整、甲烷化和逆水煤气变换反应,从所述混合气体生产产物合成气,以及

[0064] -从后转化器排出产物合成气。

[0065] 该方法及其实施方案提供与本发明的系统所述相似的优点。因此,这里将不再详细描述。

[0066] 附图的简要说明

[0067] 通过示例并参考附图来解释本发明的实施方案。应当注意,附图仅示出了本发明的实施方案的示例,因此不应被认为是对本发明的范围的限制,因为本发明可以允许其他等效的实施方案。

[0068] 图1是根据本发明的用于生产合成气的系统的实施方案的示意图。

[0069] 发明详述

[0070] 图1显示了用于生产产物合成气12的系统100,该系统100包括用于由烃进料流3制备第一合成气5的合成气产生反应器10。在图1的实施方案中,合成气产生反应器10是自热重整(ATR)反应器。

[0071] 进入ATR反应器10的烃进料流3由烃气体流1如天然气组成,其与蒸汽和可能的CO₂的流2组合。烃气体1和蒸汽以及可能的CO₂的流2的组合是进入ATR反应器10的烃进料流3。

[0072] 含氧流4,例如空气、蒸汽和氧气的流、富氧流或基本上纯的氧气,通过入口进入ATR反应器10。在ATR反应器10中,烃进料流3被含氧流4中的亚化学计量的氧部分燃烧,随后在蒸汽重整催化剂的固定床11中对部分燃烧的原料进行蒸汽重整,从而产生包含氢气、一氧化碳和二氧化碳的第一合成气5。离开ATR反应器10的第一合成气5通常具有约900°C至约1100°C的温度,例如约1000°C。

[0073] 系统100还包括后转化器20,其包括容纳催化剂床21的壳体22。

[0074] 系统100包括用于将至少一部分第一合成气5从合成气产生反应器供应到后转化器20的混合区20c中的管道(图1中未示出)。后转化器20还具有用于将富含CO₂的气流6供应

到后转化器20的混合区20c的导管23,以在与至少部分第一合成气5在混合区20c中混合之前,使在混合区20c上游的导管中的富含CO₂的气流与流过催化剂21(即,在混合区下游)的气体为换热关系。在图1所示的实施方案中,催化剂21容纳在后转化器20的壳体内和导管23的外侧,即在壳体22和导管23之间。

[0075] 后转化器20包括三个区域或部分:混合区20c、催化剂区20b和产物气体区20a。相应地,导管23具有三个部分:第一部分,其中富含CO₂的气流6在导管23内以与产物气体区20a中的产物合成气为换热关系的方式进行传输;第二部分,其中富含CO₂的气流6在导管23内以与催化剂区20b中的气体为换热关系的方式进行传输;以及第三部分,其中富含CO₂的气流6在导管23内以与混合区20c中的混合气体为换热关系的方式进行传输。混合区20c和/或产物气体区20a沿纵轴(图1中未示出)的范围可以相对较小,例如在催化剂区20b相对较大的情况下。

[0076] 后转化器20还包括用于从后转化器20排出产物合成气12的出口。

[0077] 在系统100中,第一合成气5在后转化器20中用作热源。然而,富含CO₂的气流6可在通过导管23进入后转化器20之前被预热。

[0078] 催化剂21对混合气体进行甲烷蒸汽重整、甲烷化和逆水煤气变换反应,从而提供产物合成气12。在催化剂区20b的下游,在导管23的第一部分内的富含CO₂的气流6与产物合成气进行换热。

[0079] 箭头25指示来自导管23内的富含CO₂的气流6的流动方向。在混合区20c内,第一合成气5和富含CO₂的气流6混合成混合合成气。

实施例

[0080] 该方法的计算实例在下表1中给出。将包含烃气、CO₂和蒸汽且S/C比为0.6的烃进料流进料到如图1所示的本发明的ATR反应器10中。在进入ATR反应器10之前,将烃进料流加热至650°C。加入富含氧的流4并调节其量,使得第一合成气5的温度为1050°C。ATR反应器10产生第一合成气5。

[0081] 在表1中的标题为“ATR10”的栏中给出了进入ATR反应器的所有流中的所有组分的总流量和第一合成气5中的所有组分的流量。

[0082] 富含CO₂的气流进入导管,并在混合区20c、催化剂区20b和产物气体区20a内通过与在导管和壳之间流动的气体换热而在导管中被加热到988°C的温度。富含CO₂的气流与第一合成气混合以形成温度为1038°C的混合合成气。

[0083] 在后转化器20的催化剂区域20b内,合并的物流被平衡,即,它经历了逆水煤气变换、甲烷化和重整反应以达到平衡。离开后转化器20的产物合成气12的出口温度约为995°C,该温度远低于1349°C的气体的甲烷分解平衡温度,而高于860°C的气体的Boudouard温度。因此,产物合成气12不具有碳形成的潜力。

[0084] 表1

	ATR 10	CO ₂ 6	后转化器 20 的催化剂床	后转化器 20 的出口
入口 T [°C]	650	180	1038	
出口 T [°C]	1050	988	995	853
入口 P [kg/cm ² g]	35.5	35.5	34.5	34
出口 P [kg/cm ² g]	34.5	34.5	34	33.5
出口 T(MDC) [°C]	-	-	1349	
出口 T(BOU) [°C]	891	-	860	
入口:				
N ₂ [Nm ³ /h]	26		245	
CO ₂ [Nm ³ /h]	8487	11615	17583	
CH ₄ [Nm ³ /h]	18695		373	
H ₂ [Nm ³ /h]	394		31372	
H ₂ O [Nm ³ /h]	11321		16988	
CO [Nm ³ /h]	0		20842	
氧气入口:				
O ₂ [Nm ³ /h]	10735			
N ₂ [Nm ³ /h]	219			
氧气进料 T [°C]	371			
出口:				
N ₂ [Nm ³ /h]	245		245	245
CO ₂ [Nm ³ /h]	5968	11615	12720	12720
CH ₄ [Nm ³ /h]	373		392	392
H ₂ [Nm ³ /h]	31372		26451	26451
H ₂ O [Nm ³ /h]	16988		21870	21870
CO [Nm ³ /h]	20842		25685	25685
总出口流量[Nm ³ /h]	75788			

[0085] 因此,当使用该系统和方法时,可以提供具有相对较高的CO量的产物合成气。在表1的示例中,H₂/CO比为1.0,而H/C和O/C比分别为2.5和1.9。

[0086] 在本文中,甲烷分解温度(T(MDC))计算为甲烷分解成石墨的平衡常数(CH₄ ↔ C + 2H₂)等于气体的反应商(quotient, QC)的温度。当温度高于该温度时,会形成石墨碳。

[0087] 反应商QC定义为氢的分压的平方与甲烷的分压之比,即 $QC = P_{H_2}^2 / P_{CH_4}$ 。

[0088] Boudouard平衡温度(T(BOU))以类似方法计算,但根据Boudouard反应(2CO ↔ C + CO₂)并且在这种情况下,当温度低于此Boudouard平衡温度时,会形成石墨碳。

[0089] 表2中示出了在具有ATR反应器但不具有绝热后转化器(此处称为“独立的ATR反应器”)的系统中生产相应数量的相似合成气的比较例。在这种情况下,所有的CO₂都在ATR反应器的前面添加,该反应器在S/C为0.6下操作。比较实施例表明,在独立的ATR反应器中需

要更多的氧气。

[0091] 表2

[0092]

独立的ATR

[0093]

入口	650
出口T[°C]	1050
入口P[kg/cm ² g]	35.5
出口P[kg/cm ² g]	34.5
出口T (MDC) [°C]	-
入口:	
N ₂ [Nm ³ /h]	26
CO ₂ [Nm ³ /h]	18678
CH ₄ [Nm ³ /h]	18967
H ₂ [Nm ³ /h]	400
H ₂ O[Nm ³ /h]	11494
CO[Nm ³ /h]	0
氧气进料:	
O ₂ [Nm ³ /h]	11739
N ₂ [Nm ³ /h]	240
氧进料T[°C]	371
出口:	
N ₂ [Nm ³ /h]	266
CO ₂ [Nm ³ /h]	11807
CH ₄ [Nm ³ /h]	153
H ₂ [Nm ³ /h]	26493
H ₂ O[Nm ³ /h]	23029
CO[Nm ³ /h]	25685
总出口流量[Nm ³ /h]	87433

[0094] 从表1和表2可以看出,来自根据本发明的情况下的ATR反应器的出口流量小于独立的ATR。这意味着可以通过使用本发明的概念来设计更小的ATR。这也意味着在进行改造的情况下,无需扩大给定的ATR反应器就可以提高一氧化碳的产量。这是通过添加后转化器以形成根据本发明的系统并以本发明的方法进行操作来实现的。

[0095] 耗氧量(以消耗的氧气/产生的二氧化碳[Nm³/Nm³]计算)为0.418,而独立的ATR为0.457。因此,根据本发明节省了氧气,这减少了用于生产氧气的空气分离单元的投资成本。

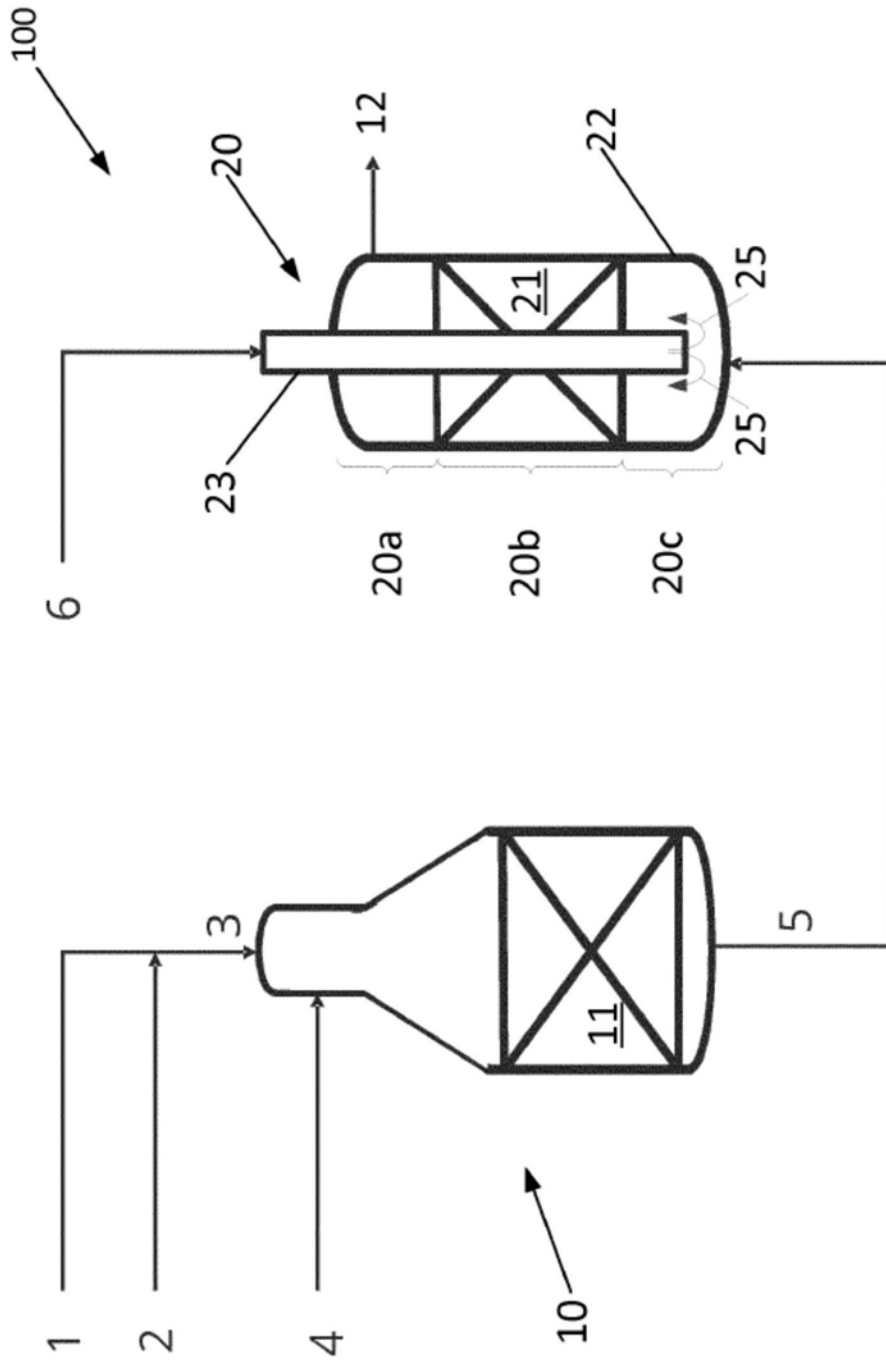


图1