

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202390403** (13) **A1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2023.06.30**

(51) Int. Cl. **C01B 3/38** (2006.01)  
**C01B 3/48** (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
**2021.08.16**

**(54) СПОСОБ И УСТАНОВКА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ  
АВТОТЕРМИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА**

(31) **202011035429; PA 2020 01154**

(72) Изобретатель:

(32) **2020.08.17; 2020.10.08**

**Кристенсен Стеффен Спангсберг  
(DK), Сахаи Арунабх (IN), Аасберг-  
Петерсен Ким (DK)**

(33) **IN; DK**

(86) **PCT/EP2021/072729**

(87) **WO 2022/038089 2022.02.24**

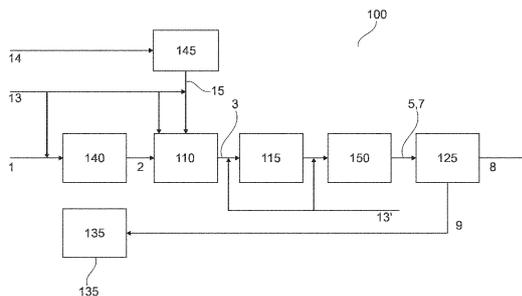
(74) Представитель:

(71) Заявитель:

**ТОПСЕЭ А/С (DK)**

**Беляева Е.Н. (BY)**

(57) Изобретение касается установки и способа получения газа с высоким содержанием водорода и повышения степени улавливания углерода, при этом указанный способ включает следующие этапы: риформинг углеводородного сырья путем применения дополнительного предварительного риформинга, автотермического риформинга (АТР), но без первичного риформинга, в результате чего получают синтез-газ; конверсию указанного синтез-газа в секции конверсии, включая этап высокотемпературной конверсии; удаление CO<sub>2</sub> по ходу процесса перед блоком очистки водорода, в результате чего образуется поток с высоким содержанием водорода и поток отходящего газа, и при этом по меньшей мере часть потока отходящего газа рециркулируется в процесс и, соответственно, в АТР и на дополнительно используемый блок предварительного риформинга и/или в секцию конверсии.



**A1**

**202390403**

**202390403**

**A1**

## **Способ и установка получения водорода на основе автотермического риформинга**

### **ОБЛАСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

Настоящее изобретение относится к установке и способу получения водорода из углеводородного сырья, включающих риформинг, реакцию конверсии, удаление  $\text{CO}_2$  и очистку водорода. В частности, настоящее изобретение относится к установке и способу производства водорода из углеводородного сырья, в которых углеводородное сырье подвергают риформингу в установке автотермического риформинга (АТР) с получением синтез-газа, в которой риформинг может включать этап предварительного риформинга, хотя при этом его осуществляют без проведения первичного риформинга, подвергая синтез-газ этапу конверсии синтез-газа в секции реакции конверсии, которая включает один или более этапов конверсии для обогащения синтез-газа водородом, после чего осуществляют этап удаления диоксида углерода из газа, прошедшего этап конверсии, и затем обработку газа, прошедшего этап конверсии, в блоке очистки водорода, таком как блок адсорбции при переменном давлении (БАПД), в результате чего получают поток с высоким содержанием  $\text{H}_2$ , а также поток отходящего газа из блока адсорбции при переменном давлении, и при этом, по меньшей мере, часть потока отходящего газа рециркулируется в АТР и/или в секцию реакции конверсии.

### **УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ**

Из-за того, что на сегодняшний день производство водорода является востребованным направлением, в котором присутствует сильная конкуренция, производителями прикладываются значительные усилия для разработки установок, которые обеспечивали бы наибольшую эффективность производства водорода в отношении общей энергоэффективности и снижения капитальных затрат. Потребность в повышении рентабельности производства водорода является фактором, способствующим развитию технологии и разработке крупномасштабных установок производства водорода, чтобы обеспечить удешевление производства от роста масштабов производства.

С помощью последних инноваций заявителя в сфере технологии производства водорода и сфере разработки передовых катализаторов нового поколения обеспечивается высокая рентабельность производства водорода, а также повышается надежность больших однопоточных установок.

US 9028794 раскрывает способ получения водорода из смеси углеводородов с пониженной эмиссией диоксида углерода. Смесь углеводородов подвергают риформингу для получения синтез-газа, который охлаждают, а затем подвергают обработке в реакторе конверсии для обогащения  $H_2$  и  $CO_2$ . При необходимости, указанную смесь высушивают и подвергают обработке в блоке очистки водорода путем адсорбции при переменном давлении для получения водорода. Таким образом, отходящий газ из блока адсорбции при переменном давлении подвергают дальнейшей обработке на втором этапе конверсии и, при необходимости, также пропускают через еще один блок адсорбции при переменном давлении.

US 9481573 раскрывает способ перераспределения остатка  $CO_2$  из газообразных продуктов горения печи риформера в блок конверсии водяного газа при высоком давлении синтез-газа на выходе, включающий следующие этапы: использование первичного риформера (т.е. обычного реактора парового риформинга метана, ПРМ), реакция конверсии, продувка амином для удаления  $CO_2$ , адсорбция при переменном давлении с низкой степенью извлечения с получением водорода и продувочного газа адсорбции при переменном давлении (отходящий газ адсорбции при переменном давлении), который рециркулируется в печь риформера в качестве топлива, так что дополнительного топлива для печи риформера не требуется. «Низкая степень извлечения» означает степень извлечения водорода приблизительно в диапазоне 50 - 65%.

EP 2103569 B1 раскрывает способ получения водорода и/или синтез-газа на производственном объекте, при котором вообще не генерируется или генерируется лишь малое количество экспортируемого пара. Большая часть или все количество пара, генерируемого с использованием избыточного тепла в процессе, используется в реакторе парового риформинга углеводородов. Газ, прошедший риформинг, проходит этап конверсии, этап удаления  $CO_2$ , а затем подается в систему адсорбции при переменном давлении для очистки  $H_2$ . Перед рециркуляцией остаточного газа, полученного в блоке адсорбции при переменном давлении (отходящий газ из блока адсорбции при переменном давлении), в

риформер для использования в качестве топлива из него удаляют  $\text{CO}_2$ . Часть отходящего газа из блока адсорбции при переменном давлении может использоваться в секции реакции конверсии.

US 8187363 раскрывает способ повышения термодинамической эффективности системы производства водорода. Это включает получение потока синтез-газа в риформере, при этом риформер имеет зону сгорания. Патент включает введение потока синтез-газа в блок адсорбции при переменном давлении, в результате чего получают конечный поток водорода и поток остаточного газа. Патент также включает нагрев потока остаточного газа путем непрямого теплообмена с источником тепла, в результате чего получают поток нагретого остаточного газа, и введение потока нагретого остаточного газа в зону сгорания риформера.

US 2018237297 раскрывает способ получения газа с высоким содержанием водорода из природного газа, содержащего газовый поток, включающий следующие этапы: (1) подачу указанного природного газа, содержащего газ и соответствующее количество пара, в блок риформинга, включающий, по меньшей мере, реактор парового риформинга метана (ПРМ) и, при необходимости, реактор предварительного риформинга перед ПРМ, с получением первого выходящего потока; (2) подачу указанного первого выходящего потока и, при необходимости, соответствующего количества пара через реакторы высоко-, средне- или низкотемпературной конверсии или через несколько реакторов в комбинации для конверсии, по меньшей мере, части монооксида углерода и воды в водород и диоксид углерода, с получением второго выходящего потока; (3) при необходимости, удаление основного количества воды из второго выходящего потока, полученного на этапах (1) или (2); (4) подачу второго выходящего потока с этапа (2) и/или (3) через блок адсорбции при переменном давлении (БАПД), работающий таким образом, что получают поток газа с высоким содержанием водорода, при этом отходящий газ добавляют к потоку природного газа, содержащему газовый поток и/или первый выходящий поток, полученный на этапе (1), при этом отходящий газ перед установкой риформинга смешивают с паром перед добавлением к природному газу, содержащему газовый поток.

US 8715617 раскрывает способ производства водорода, в котором осуществляют реакцию пара и углеводородного сырья в реакторе предварительного риформинга, промежуточный продукт, прошедший предварительный риформинг, затем реагирует в риформере на основе кислорода, затем осуществляют реакцию конверсии продукта риформинга и затем сепарацию в адсорбере переменного давления с несколькими адсорбционными слоями с образованием конечного потока  $H_2$  и остаточного газа, при этом первая часть остаточного газа рециркулируют в реактор предварительного риформинга и/или в риформер на основе кислорода, а вторая часть остаточного газа рециркулируют в адсорбер переменного давления.

US2010/0310949 A1 раскрывает способ получения водорода путем парового риформинга, посредством дополнительного предварительного риформинга в установке предварительного риформинга и последующего первичного риформинга в трубчатом риформере, в котором часть водородного продукта из расположенной далее по ходу процесса установки очистки водорода используют в качестве топлива в трубчатой установке риформинга, а часть побочного газа (отходящего газа) рециркулируют обратно в процесс, т.е. на сторону подачи дополнительной установки предварительного риформинга или на сторону подачи трубчатого риформера.

GB2571136 A раскрывает способ и установку для получения потока с высоким содержанием  $H_2$  из углеводородного сырья. Установка содержит блок предварительного риформинга, риформер с газовым обогревом (блок первичного риформинга), установку автотермического риформинга, секцию реакции конверсии водяного газа, секцию удаления  $CO_2$  и блок очистки водорода. Остальной газ (отходящий газ) из блока очистки водорода используют в качестве топлива в пламенных нагревателях для предварительного подогрева исходных газов. Поскольку используют блок риформинга с газовым нагревом, температура газа на выходе, соответствующая входу в установку автотермического риформинга, составляет 400 - 800°C, или 450 - 700°C, или 500 - 600°C.

US2020055738 A1 раскрывает способ и установку для синтеза аммиака из исходного природного газа, установку, включающую предварительный риформер (PRE), установку автотермического риформинга (ATP), секцию реакции конверсии (CK), секцию удаления  $CO_2$  (COR) в блоке аминовой промывки для получения

потока с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  и потока с высоким содержанием  $\text{H}_2$ , используемый, при необходимости, метанатор (МЕТ), секцию синтеза аммиака (ССА), секцию извлечения водорода (СИБ), пламенный нагреватель (АUX) для предварительного нагрева сырья из природного газа и использования в качестве топлива части потока с высоким содержанием  $\text{H}_2$ .

#### КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Целью настоящего изобретения является снижение потребления углеводородного сырья и топлива в установке и/или в способе получения водорода, в результате чего повышается энергоэффективность.

Другой целью настоящего изобретения является предоставление установки и/или способа, которыми обеспечивалось бы снижение инвестиционных и эксплуатационных затрат по сравнению с установками на основе реакторов парового риформинга метана (трубчатых риформеров) или, в более общем случае, включающих первичный риформинг, без снижения энергоэффективности.

Еще одной целью настоящего изобретения является восстановление, т.е. улавливание как можно большего количества углерода из состава углеводородного сырья без снижения энергоэффективности.

Эти, а также другие цели достигаются настоящим изобретением.

Соответственно, в первом аспекте изобретением предоставляется установка для получения потока с высоким содержанием  $\text{H}_2$ , из углеводородного сырья. Установка содержит:

- установку автотермического риформинга (АТР), при этом указанная АТР выполнена с возможностью получения углеводородного сырья и его конверсии в поток синтез-газа;

- секцию реакции конверсии, при этом указанная секция реакции конверсии содержит блок высокотемпературной конверсии, при этом указанный блок высокотемпературной конверсии выполнен с возможностью получения потока синтез-газа из АТР и его конверсии на этапе высокотемпературной конверсии, в результате чего получают поток синтез-газа, прошедшего этап конверсии;

- секцию удаления  $\text{CO}_2$ , выполненную с возможностью получения потока синтез-газа, прошедшего этап конверсии, из указанной секции конверсии и сепарации потока с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  из указанного потока синтез-газа,

прошедшего этап конверсии, в результате чего получают поток синтез-газа, прошедшего этап конверсии с низким содержанием  $\text{CO}_2$ ,

- блок очистки водорода, выполненный с возможностью получения потока синтез-газа с низким содержанием  $\text{CO}_2$ , прошедший этап конверсии, из указанной секции удаления  $\text{CO}_2$  и его сепарации на поток  $\text{H}_2$  высокой степени чистоты, т.е. поток с высоким содержанием  $\text{H}_2$ , и поток отходящего газа;

причем указанная установка не содержит блок первичного риформинга;

причем указанная установка выполнена с возможностью подачи, по меньшей мере, части потока (9) отходящего газа из указанного блока очистки водорода в качестве потока (9') рециркуляции отходящего газа на сторону подачи сырья АТР; и/или в качестве потока (9'') рециркуляции отходящего газа на сторону подачи сырья секции реакции конверсии; и

причем установка выполнена с возможностью обеспечения температуры указанного углеводородного сырья на входе в АТР ниже  $600^\circ\text{C}$ , например,  $550^\circ\text{C}$  или  $500^\circ\text{C}$  или ниже, например,  $300 - 400^\circ\text{C}$ .

Как будет описано ниже, в соответствии со вторым аспектом изобретения предоставляется способ получения потока с высоким содержанием  $\text{H}_2$  из углеводородного сырья с использованием установки в соответствии с определением ниже.

Подробное описание изобретения приведено в разделах «Описание», «Фигуры», «Аспекты изобретения» и «Зависимых пунктах формулы изобретения» ниже.

Установка выполнена с возможностью обеспечения температуры указанного углеводородного сырья на входе в АТР ниже  $600^\circ\text{C}$ , например,  $550^\circ\text{C}$  или  $500^\circ\text{C}$  или ниже, например,  $300 - 400^\circ\text{C}$ . Указанные выше значения температуры ниже, чем типичная температура на входе в АТР, составляющая  $600 - 700^\circ\text{C}$ , и обычно желательная для снижения потребления кислорода в АТР. Следовательно, установка преднамеренно и вопреки здравому смыслу выполнена с возможностью иметь более низкую температуру на входе в АТР. При более низкой температуре на входе в АТР, предпочтительно  $550^\circ\text{C}$  или ниже, такой как  $500^\circ\text{C}$  или ниже, например,  $300 - 400^\circ\text{C}$ , значительно сокращается количество тепла, необходимое в нагревателе для предварительного нагрева углеводорода, т.е. в пламенном нагревателе, что позволяет использовать пламенный нагреватель

гораздо меньшего размера или уменьшить количество пламенных нагревателей. При температуре на входе в АТР на уровне 300 - 400°C также можно полностью отказаться от использования пламенного нагревателя.

Таким образом, теперь можно сократить выбросы CO<sub>2</sub> из отработанных газов пламенного нагревателя. За счет этого значительно снижается углеродный след установки.

Снижение эксплуатационных требований к предварительному подогреву исходного газа не только уменьшает размер пламенного нагревателя, но также снижает потребность в топливе из отходящих газов (из блока очистки водорода, например, отходящего газа из БАПД) в указанном пламенном нагревателе и за счет увеличивает количество отходящих газов, доступных для рециркуляции в переднюю секцию, т.е. в АТР или, при необходимости, в секцию реакции конверсии. Более высокий объем рециркуляции отходящего газа приводит к большему объему улавливания углерода и к повышению степени общего извлечения водорода из-за меньших потерь водорода в качестве топлива за счет сжигания отходящего газа (используемого в качестве топлива) в пламенном нагревателе. Это позволяет снизить объем использования углеводородного сырья, например, потребление природного газа. Следовательно, более низкое соотношение пара к углероду (пар/углерод) наряду с рециркуляцией отходящих газов, например, в АТР позволяет снизить стоимость установки, потребление углеводородного сырья, потребление топливного газа и повысить степень улавливания углерода.

Отработанный газ из пламенного нагревателя обычно выбрасывается при низком давлении, поэтому образуются высокие затраты энергии и капиталовложения на удаление CO<sub>2</sub> из отработанного газа. Например, в установке удаления CO<sub>2</sub> с аминовой промывкой потребность в энергии для сжатия отработанного газа и энергии для регенерации CO<sub>2</sub> значительно выше, что в противном случае было бы меньше, если извлекать CO<sub>2</sub> из синтетического газа, прошедшего конверсию. Кроме того, необходимы дополнительные работы по охлаждению и очистке отработанных газов, что увеличивает капитальные затраты. Примеси в отработанном газе, как правило, представлены SO<sub>x</sub> и NO<sub>x</sub>, которые не подходят для блока удаления CO<sub>2</sub> с аминовой промывкой. Таким образом, настоящее изобретение удаляет CO<sub>2</sub> из самого технологического газа. Таким

образом, изобретение также позволяет снизить капитальные затраты на получение потока  $H_2$  высокой чистоты, т.е. с 99,9 об.%  $H_2$  и степенью улавливания углерода 90% или более.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения указанная установка дополнительно содержит, по меньшей мере, один блок предварительного риформинга, расположенный по ходу процесса перед АТР, при этом указанный блок предварительного риформинга выполнен с возможностью предварительного риформинга указанного углеводородного сырья перед его подачей в АТР, и при этом указанная установка выполнена с возможностью подачи, по меньшей мере, части потока отходящего газа из указанного блока очистки водорода в качестве потока рециркуляции отходящего газа на сторону подачи сырья блока предварительного риформинга.

Подача потока рециркуляции отходящего газа из блока очистки водорода на сторону подачи сырья установки предварительного риформинга повышает степень улавливания углерода из углеводородного сырья. Рециркулируемый отходящий газ содержит некоторое количество метана, например, 2 - 4 об.%, который преимущественно преобразуется в блоке предварительного риформинга. За счет снижения содержания метана в отходящем газе посредством предварительного риформинга возможно обеспечить более высокую степень улавливания углерода из углеводородного сырья, например, улавливание углерода на уровне 95% или более. Концентрация  $CO_2$  в потоке с высоким содержанием  $CO_2$  также соответственно увеличивается.

В одном из вариантов осуществления согласно первому аспекту изобретения установка включает два или более адиабатических реакторов предварительного риформинга, расположенных последовательно, с одним или более промежуточными устройствами предварительного нагрева, т.е. устройствами предварительного нагрева, расположенными между устройствами предварительного нагрева потока подачи в предварительный риформер.

В блоках предварительного риформинга может происходить конверсия всего количества высших углеводородов в оксиды углерода и метан, однако наличие блоков предварительного риформинга также является предпочтительным для легких углеводородов. Использование блоков предварительного риформинга и,

следовательно, этапов предварительного риформинга, может иметь несколько преимуществ, включая снижение потребления  $O_2$  в АТР и обеспечение возможности более высоких температур на подаче в АТР, вследствие чего минимизируется риск крекинга при предварительном нагреве. Кроме того, с помощью предварительных риформеров может обеспечиваться эффективное удаление серы, таким образом, исходный газ, поступающий в АТР и в систему после АТР, практически не содержит серы. Этап(ы) предварительного риформинга может осуществляться при температурах 300 - 650°C, предпочтительно при 390 - 480°C.

При использовании по тексту настоящего документа термины «предварительный риформер», «блок предварительного риформера» и «блок предварительного риформинга» являются взаимозаменяемыми.

В еще одном варианте осуществления изобретения установка не содержит предварительный риформер. Благодаря этому сокращаются размеры установки и сопутствующие расходы.

В одном из вариантов осуществления изобретения согласно первому аспекту указанный поток рециркуляции отходящего газа смешивают с углеводородным сырьем перед подачей на сторону подачи АТР. Таким образом, понятно, что поток рециркуляции отходящего газа может, например, подаваться непосредственно в АТР и/или смешиваться с углеводородным сырьем перед подачей в АТР.

В еще варианте осуществления изобретения согласно первому аспекту указанный поток рециркуляции отходящего газа смешивают с углеводородным сырьем перед подачей на сторону подачи блока предварительного риформинга.

В одном из вариантов осуществления изобретения согласно первому аспекту изобретения указанная установка дополнительно содержит гидрогенизатор и установку абсорбции серы, расположенные по ходу процесса перед, по меньшей мере, одним указанным блоком предварительного риформинга или указанным АТР, при этом указанная установка выполнена с возможностью подачи, по меньшей мере, части потока отходящего газа из указанного блока очистки водорода в качестве потока рециркуляции отходящего газа на сторону подачи гидрогенизатора. В другом конкретном варианте осуществления изобретения установка устроена таким образом, чтобы температура на выходе из указанного

блока абсорбции серы совпадала с температурой на входе в АТР, предпочтительно 300-400°C, например, 340-370°C, например, около 350°C. Таким образом нагревателя, например, пламенный нагреватель для предварительного нагрева углеводородного сырья, подаваемого в АТР, не требуется. За счет этого может достигаться снижение общих выбросов CO<sub>2</sub> из отработанных газов пламенного нагревателя.

При использовании по тексту настоящего документа термин «сторона подачи» означает сторону, где осуществляют подачу, или просто входное отверстие для подачи. Например, «сторона подачи в АТР» означает впускную сторону АТР, «сторона подачи в секцию реакции конверсии» означает впускную сторону блока высокотемпературной конверсии или впускную сторону любого последующего блока конверсии, расположенного по ходу процесса после указанной секции реакции конверсии, например, блока среднетемпературной конверсии.

При использовании по тексту настоящего документа термин «синтетический газ» означает синтез-газ, который представляет собой смесь топливного газа с высоким содержанием монооксида углерода и водорода. Обычно синтетический газ также содержит некоторое количество диоксида углерода.

При использовании по тексту настоящего документа термин «поток H<sub>2</sub> высокой степени чистоты» является взаимозаменяемым с термином «поток с высоким содержанием H<sub>2</sub>» и представляет собой поток водорода, выводимый из блока очистки водорода.

При использовании по тексту настоящего документа, термин «поток, богатый CO<sub>2</sub>, означает поток, содержащий 95 об.% диоксида углерода или более, например, 99,5 об.% диоксида углерода. «Поток синтез-газа, прошедшего этап конверсии с низким содержанием CO<sub>2</sub>» означает поток, содержащий 1000 ч./млн. диоксида углерода или менее, например, 500 об. ч./млн. диоксида углерода или 50 об. ч./млн..

При использовании по тексту настоящего документа термин «отработанный газ» означает газ, полученный при сжигании потоков углеводородов и/или водорода, при этом отработанный газ содержит в основном CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O со следами CO, Ar и других примесей, а также небольшой избыток O<sub>2</sub>.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения установка предназначена для добавления пара в углеводородное сырье, АТР и/или в секцию реакции конверсии.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения указанная установка выполнена с возможностью обеспечения соотношения пара к углероду в АТР на уровне 0,4 или выше, например, 0,6 или выше, или, например, 0,8 или выше, при этом указанное соотношение пара к углероду не превышает 2,0, например, 0,0, 1,0 или выше, например, в диапазоне 1,0 - 2,0, и/или причем АТР выполнена с возможностью функционирования при 20 - 30 бар и.д., например, 24 - 28 бар и.д. Эти значения соотношения пара к углероду выше, чем то, что обычно предполагается использовать для работы АТР, как правило в диапазоне 0,3 - 0,6. Кроме того, отмечается давление ниже, чем то, которое обычно следует ожидать для работы АТР и которое как правило составляет 30 бар и.д. или выше, например, 30 - 40 бар и.д.

Эксплуатация установки при низком отношении пара к углероду, т.е. 0,4 или 0,6 в АТР, позволяет снизить потребление энергии и уменьшить размер оборудования, поскольку через установку проходит меньше пара/воды.

При использовании по тексту настоящего документа термин «отношение пара к углероду в АТР» (которое также может называться отношение П/У или отношение пар/углерод) означает молярное соотношение пара к углероду, которое определяется молярным отношением всего пара, добавляемого к углеводородному сырью, и АТР, т.е. за исключением любого пара, добавляемого в секцию реакции конверсии ниже по ходу процесса, ко всему углероду в углеводородах в исходном газе (углеводородное сырье), который, при необходимости, подвергают предварительному риформингу и риформингу в АТР.

Более конкретно, отношение пар/углеродный материал определяется как отношение всего количества пара, который добавляют в секцию риформинга по ходу процесса перед секцией реакции конверсии, например, секцией высокотемпературной реакции конверсии, т.е. пара, который может добавляться в секцию риформинга вместе с исходным газом, через канал подачи кислорода, путем добавления в АТР, а также углерода в углеводородах в исходном газе (углеводородное сырье), который подают в секцию риформинга на основе

молярного количества. Добавляемый пар включает только тот пар, который добавляют непосредственно в АТР и по ходу процесса перед АТР.

При использовании по тексту настоящего документа термин «синтетический газ из АТР» означает синтетический газ на выходе из АТР, в который не добавляли пар, т.е. любой дополнительный пар, используемый для расположенной далее по ходу процесса секции конверсии. Поэтому следует понимать, что указанное соотношение пара к углероду представляет собой молярное соотношение пара к углероду в секции риформинга. Секция риформинга содержит АТР и любой предварительный риформер, но не содержит секцию реакции конверсии.

Эксплуатация установки при низком отношении пара к углероду, т.е. 0,4 или 0,6 в АТР, позволяет снизить потребление энергии и уменьшить размер оборудования, поскольку через установку проходит меньше пара/воды. Настоящим изобретением также предусмотрена установка, в которой АТР выполнена с возможностью иметь давление ниже, чем то, которое обычно следует ожидать для работы АТР, и которое, как правило, составляет 30 бар и.д. или выше, например, 30 - 40 бар и.д. Это позволяет улавливать еще больше углерода, т.е. 97% или более углерода в углеводородном сырье, но при этом не снижается энергоэффективность, в частности, в сочетании с отношением пара к углероду в АТР, равным 0,4 или 0,6 или выше, например, 0,8.

В установке не используется, т.е. отсутствует, блок парового риформинга метана (ПРМ) по ходу процесса перед АТР. Следовательно, в установке отсутствует блок первичного риформинга, и, таким образом, здесь нет этапа первичного риформинга. Установка первичного риформинга может также содержать блок конвекционного риформинга, такой как блок риформинга с газовым нагревом. Соответственно, секция риформинга установки включает АТР и, при необходимости, также блок предварительного риформинга, но при этом не содержит блок парового риформинга метана (ПРМ), то есть, например, обычный ПРМ (который также обычно именуется печью с радиационной поверхностью нагрева или трубчатым риформером), или другой блок первичного риформинга здесь не используется. За счет этого также достигается уменьшение размеров установки.

В этой установке осуществляют подачу, по меньшей мере, части потока отходящего газа из указанного блока очистки водорода в качестве потока рециркуляции отходящего газа на сторону подачи сырья АТР; и/или указанная установка выполнена с возможностью подачи, по меньшей мере, части потока отходящего газа из указанного блока очистки водорода, в качестве потока рециркуляции отходящего газа на сторону подачи сырья секции реакции конверсии.

Рециркуляция в АТР потока отходящего газа имеет еще одно преимущество, которое позволяет уменьшить поток, подаваемый на предварительный риформер, и, таким образом, уменьшить его размер. В частности, рециркуляция отходящего газа увеличивает степень извлечения водорода и тем самым снижает потребление сырья. Это позволяет уменьшить и размер оборудования, расположенного раньше по ходу процесса.

Рециркуляция потока отходящего газа в секцию реакции конверсии обеспечивает еще одно преимущество, которое позволяет уменьшить размер АТР и предварительного риформера. Предпочтительно, такая опция рециркуляции используется в комбинации со вторым этапом очистки  $H_2$  в отходящем газе для снижения парциального давления  $H_2$ .

В еще одном варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения указанная установка дополнительно содержит компрессор рециркуляции водорода для подачи части указанного потока  $H_2$  высокой степени чистоты в указанное углеводородное сырье перед его подачей на сторону подачи, по меньшей мере, одного указанного блока предварительного риформинга или перед его подачей на сторону подачи указанного гидрогенизатора. В результате этого потребление энергии дополнительно снижается, поскольку вместо использования внешних источников водорода в основном углеводородном сырье перед его поступлением в гидрогенизатор используется образующийся в процессе водород. Другими словами, добавление водорода к основному углеводородному сырью дополнительно увеличивает энергоэффективность установки и способа.

Предпочтительно указанная установка дополнительно содержит компрессор, то есть компрессор потока рециркуляции отходящего газа, в котором осуществляют компрессию указанного потока рециркуляции отходящего газа перед его подачей на сторону подачи АТР, или на сторону подачи секции реакции конверсии, или на сторону подачи блока предварительного риформинга, или перед его смешиванием с углеводородным сырьем перед подачей на сторону подачи сырья АТР или перед его смешиванием с углеводородным сырьем перед подачей на сторону подачи сырья блока предварительного риформинга или перед подачей на сторону подачи сырья гидрогенизатора. По меньшей мере, часть потока отходящего газа, которую подвергали компрессии, то есть потока рециркуляции отходящего газа, используют в способе непосредственно в качестве части углеводородного сырья или технологического газа, которую подвергают обработке в блоке предварительного риформинга или АТР или секции реакции конверсии. Часть потока рециркуляции отходящего газа, которую не подвергали компрессии, используют в качестве топлива, например, для пламенного нагревателя или нагревателей.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения указанная установка не имеет пламенного нагревателя, т.е. установка не имеет пламенного нагревателя, предназначенного для предварительного нагрева указанного углеводородного сырья перед его подачей в АТР и/или перед подачей в, по меньшей мере, один блок предварительного риформинга, например, когда установка устроена таким образом, чтобы температура углеводородного сырья на входе в АТР соответствовала температуре на выходе из блока абсорбции серы, например, в диапазоне, 300-400°C, что более подробно описано выше.

В еще одном варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения указанная установка дополнительно содержит нагреватель, такой как электрический нагреватель или пламенный нагреватель, например, односторонний пламенный нагреватель, выполненный с возможностью предварительного нагрева указанного углеводородного сырья перед его подачей в АТР и/или перед его подачей в, по меньшей мере, один блок предварительного риформинга. Электрический нагреватель может питаться от возобновляемого источника, такого как энергия солнца или ветра. В одном частном варианте осуществления указанная установка выполнена с возможностью подачи, по меньшей мере, части потока

отходящего газа из указанного блока очистки водорода в качестве топлива для указанного пламенного нагревателя. В еще одном конкретном варианте осуществления изобретения указанная установка выполнена с возможностью подачи части потока с высоким содержанием  $H_2$  в качестве топлива для указанного пламенного нагревателя.

При необходимости, как более подробно описано выше, во время, при нормальной работе не происходит нагревание между выходом из (последнего) предварительного риформера и входом в АТР.

Соответственно, по изобретению вместо использования только в качестве водородного продукта для конечных потребителей только потока с высоким содержанием  $H_2$ , что обычно является предпочтительным, часть потока с высоким содержанием  $H_2$ , например, небольшую часть этого потока, используют в качестве подпиточного топлива вместе с потоком отходящего газа. Этот водород уравнивает рабочие требования в пламенном нагревателе, если пламенный нагреватель используется. Поток отходящего газа представляет собой остаток потока отходящего газа, который не возвращается обратно в блок предварительного риформинга, или в АТР, или в секцию реакции конверсии, а, следовательно, и в углеводородное сырье или технологический газ. Таким образом, достигаются еще более низкие выбросы углерода (выбросы  $CO_2$ ), а также более высокая степень улавливания углерода, например, 97% или более.

Следует понимать, что термин «технологический газ» относится к любому газовому потоку, который обрабатывается в блоке гидрогенизации и блоке абсорбции серы, или же в предварительном риформере или в АТР, или в секции конверсии, при необходимости, в секции удаления диоксида углерода или в блоке очистки водорода.

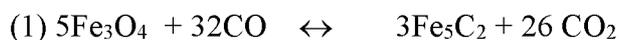
Термин «по меньшей мере часть потока отходящего газа из указанного блока очистки водорода» означает часть потока отходящего газа из указанного блока очистки водорода, которая не подвергалась компрессии. Этот поток затем используют в качестве топлива для пламенного нагревателя и при необходимости также вместе с отдельным топливным газом и воздухом горения. Пламенный нагреватель, помимо предварительного нагрева углеводородного исходного газа для предварительного риформера и АТР, может также использоваться, например, для перегрева пара.

Поток отходящего газа может также использоваться в качестве топлива пароперегревателей.

В другом варианте осуществления в соответствии с первым аспектом изобретения установка содержит пароперегреватель, который предназначен для нагревания синтетическим газом, прошедшим этап конверсии, предпочтительно далее по ходу процесса после высокотемпературной конверсии. Это еще больше снижает дополнительное сжигание подпиточного топлива в пламенном нагревателе и улучшает регенерацию углерода, а также обеспечивает снижение выбросов.

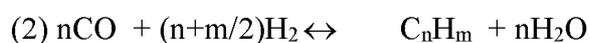
В еще одном варианте осуществления в соответствии с первым аспектом изобретения блок высокотемпературной конверсии (ВТК) включает промотированный катализатор высокотемпературной конверсии на основе цинк-алюминиевого оксидного материала, предпочтительно расположенный внутри указанного блока высокотемпературной конверсии в виде одного или более слоев катализатора, и предпочтительно молярное отношение Zn/Al в промотированном катализаторе высокотемпературной реакции конверсии на основе цинк-алюминиевого оксидного материала находится в диапазоне 0,5-1,0, содержание щелочного металла находится в диапазоне 0,4-8,0 мас.%, а содержание меди – в диапазоне 0-10% от массы катализатора на основе оксидного материала, что, например, описано заявителем в документе US2019/0039886 A1.

В стандартной установке по производству водорода, где обычно применяется катализатор высокотемпературной реакции конверсии, требуется соотношение пара к углероду приблизительно равное 3,0 для того, чтобы избежать образования карбида железа.



При образовании карбида железа происходит уменьшение прочности гранул катализатора, что может привести к разрушению катализатора и увеличению перепада давления.

Карбид железа является катализатором образования побочного продукта процесса Фишера-Тропша.



При реакциях процесса Фишера-Тропша происходит поглощение водорода, при этом снижается эффективность функционирования секции конверсии.

В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом осуществления способа катализатор на основе цинк-алюминиевого оксидного материала в активной форме содержит смесь цинк-алюминиевой шпинели и оксида цинка в комбинации со щелочным металлом, выбранным из группы, состоящей из Na, K, Rb, Cs и их смесей, и, при необходимости, в комбинации с Cu. Молярное отношение Zn/Al в указанном выше катализаторе может быть в диапазоне 0,5 - 1,0, содержание щелочного металла может быть в диапазоне 0,4 - 8,0 мас.%, а содержание меди – в диапазоне 0 - 10% от массы катализатора на основе оксидного материала.

Использование катализатора высокотемпературной реакции конверсии в соответствии со способом по настоящему изобретению не ограничено строгими требованиями к отношению пара к углероду, такими как указанное выше значение около 3,0, предотвращающее образование карбида железа, что позволяет уменьшить данное отношение в секции конверсии, а также в секции риформинга.

Обеспечивается значительное уменьшение количества пара, переносимого в установке и/или в способе, в результате чего размер установки и энергопотребление уменьшаются. В частности, при отношении пара к углероду менее 2,0, но не менее 0,4 или 0,6 или даже выше, например, 0,8, в АТР обеспечиваются несколько преимуществ. В целом, снижение отношения пар/углерод приводит к уменьшению потока сырья плюс к уменьшению потока пара через секцию риформинга и через расположенные далее по ходу процесса секции охлаждения и очистки водорода. При низких отношениях пар/углерод в секции риформинга и секции конверсии обеспечивается также более высокая пропускная способность для синтетического газа по сравнению с более высокими отношениями пара к углероду. При снижении массового потока через эти секции можно использовать оборудование и трубопровод меньшего масштаба. Кроме того, при снижении массового потока вырабатывается меньшее количество низкопотенциальной тепловой энергии, которую зачастую невозможно рекуперировать. Это означает, что существует возможность снизить как капитальные, так и эксплуатационные затраты.

Так как по сравнению с известными технологиями при применении способа по настоящему изобретению предъявляются значительно менее жесткие требования к отношению пара к углероду на этапе высокотемпературной реакции конверсии, в соответствии с настоящим изобретением можно снизить соотношение пара к углероду в начале цикла, например, до 0,4 или 0,6, или 0,8. Преимуществом низкого отношения пара к углероду в АТР и в секции конверсии является то, что в начале цикла требуется оборудование меньшего масштаба из-за уменьшения общего массового потока, проходящего через установку, как уже объяснялось выше.

Понятно, что термин «начало цикла» означает секцию риформинга. Также понятно, что секция риформинга – это секция установки, включающая блоки до АТР включительно, то есть АТР, или блок предварительного риформинга и АТР, или гидрогенизатор и абсорбер серы и блок предварительного риформинга и АТР.

Установка предпочтительно включает также воздухоразделительную установку (ВРУ), выполненную с возможностью получения потока воздуха и в которой получают поток кислорода, который затем подают по трубопроводу в АТР. Предпочтительно кислородсодержащий поток содержит пар, добавляемый в АТР. Примерами потока с содержанием окислителя являются кислород, смесь кислорода и пара, смеси ка, пара и аргона и воздух, обогащенный кислородом.

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. Например, АТР описана в главе 4 в “*Studies in Surface Science and Catalysis*”, («Исследованиях в области науки о поверхности и катализе»), том 152 (2004) под редакцией Andre Steynberg and Mark Dry (Андре Стейнберга и Марка Драй), и обзор также представлен в документе “*Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas – an overview of available processes*” («Трубчатый риформинг

и автотермический риформинг природного газа – обзор доступных способов»), Ib Dybkjaer, Fuel Processing Technolog (Иб. Дыбкьер, «Технология обработки топлива») 42 (1995) 85-107.

Установка предпочтительно содержит также трубопроводы для добавления пара к углеводородному сырью, к кислородосодержащему потоку и в АТР, а также, при необходимости, на подачу в секцию риформинга, например, в углеводородное сырье, а также на подачу в секцию реакции конверсии, в частности, в блок высокотемпературной конверсии и/или в дополнительные блоки конверсии, расположенные далее по ходу процесса после блока высокотемпературной конверсии, что будет подробно описано ниже.

В еще одном варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения секция реакции конверсии содержит один или более дополнительных последовательных блоков высокотемпературной конверсии.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения указанная секция конверсии дополнительно содержит один или более дополнительных блоков конверсии, расположенных далее по ходу процесса после блока ВТК, при этом один или более дополнительных блоков конверсии представлены одним или более блоками среднетемпературной конверсии (СТК) и/или одним или более блоками (150) низкотемпературной конверсии (НТК), и при этом установка выполнена с возможностью обеспечения температуры на входе НТК ниже 250°C, например, 190 - 250°C, и/или при этом установка устроена так, чтобы обеспечить соотношение пара к углероду в секции конверсии на уровне 0,7 - 1,0, например, 0,8.

Более низкая температура в блоке НТК и относительно низкое соотношение пара к углероду дополнительно увеличивают степень улавливания углерода и производство водорода.

При использовании по тексту настоящего документа термин «отношение пара к углероду в секции конверсии» означает после добавления по желанию пара в поток синтетического газа перед входом в секцию реакции конверсии и/или внутри секции конверсии, например, между блоком высокотемпературной конверсии и блоком низкотемпературной конверсии. Также следует понимать, что термин «отношение пара к углероду в общем способе/установке» включает этот дополнительный пар, добавляемый перед поступлением в секцию реакции

конверсии или внутри секции конверсии, например, между блоком ВТК и блоком НТК.

При использовании дополнительных блоков или этапов конверсии установка и/или способ становятся более гибкими при функционировании с низким отношением пара к углероду. Более низкое соотношение пара к углероду может приводить снижению эффективности реакции конверсии, что означает, что в некоторых вариантах осуществления изобретения может быть предпочтительно использовать один или более дополнительных этапов реакции конверсии. Такой один или более дополнительных этапов реакции конверсии могут включать этапы среднетемпературной реакции конверсии и/или низкотемпературной реакции конверсии и/или высокотемпературной реакции конверсии. В общих чертах, чем больше количество CO, прошедшего конверсию на этапах реакции конверсии, тем больше количество полученного H<sub>2</sub> и тем меньшего масштаба требуется оборудование в начале цикла.

Это также видно из уравнения экзотермической реакции конверсии:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{теплота}$

При необходимости, пар может добавляться до и после этапа высокотемпературной реакции конверсии, например, перед одним или более последовательными этапами средне- или низкотемпературной реакции конверсии и/или высокотемпературной реакции конверсии для повышения до максимума эффективности указанных последовательных этапов средне-, низко- и/или высокотемпературной реакции конверсии.

Может быть предпочтительно использование двух или более последовательных этапов высокотемпературной реакции конверсии (например, этапа высокотемпературной реакции конверсии, включающего два или более последовательных реакторов конверсии, например, с возможностью охлаждения и/или добавления пара между ними), так как при этом обеспечивается увеличение конверсии при высоких температурах, что может обеспечить возможность уменьшения объема катализатора реакции конверсии, и, следовательно, возможность уменьшения капитальных затрат. Кроме того, при высоких температурах снижется образование метанола, который является типичным побочным продуктом этапа реакции конверсии.

Предпочтительно, этапы средне- и низкотемпературной реакции конверсии могут осуществляться над промотированными цинк-алюмомедными катализаторами. Например, катализатором низкотемпературной реакции конверсии может быть LK-821-2, который характеризуется высокой активностью, высокой силой и высокой устойчивостью к отравлению соединениями серы. Может быть предусмотрен верхний слой специального катализатора для улавливания хлора, который может присутствовать в газе, и для предотвращения попадания капель жидкости на катализатор реакции конверсии.

Этап среднетемпературной реакции конверсии может осуществляться при температурах 190 - 360°C.

Этап низкотемпературной реакции конверсии может осуществляться при температурах  $T_{\text{конденсации}} +15 - 290^{\circ}\text{C}$ , например, 200 - 280°C. Например, температура на подаче на этап низкотемпературной реакции конверсии может составлять  $T_{\text{конденсации}} +15 - 250^{\circ}\text{C}$ , например, 190 – 210°C.

Уменьшение отношения пар/углерод приводит к снижению температуры конденсации технологического газа, что означает, что температура на подаче на этапы средне- и/или низкотемпературной реакции конверсии может быть снижена. При более низкой температуре на подаче обеспечивается более низкий уровень проскока CO на выходе из реакторов реакции конверсии, что также является преимуществом для установки и/или способа.

Известно, что метанол является побочным продуктом, который может образовываться при использовании катализаторов средне- и низкотемпературной реакции конверсии. Такое образование побочного продукта может быть снижено путем увеличения отношения пара к углероду. Для этапа промывки CO<sub>2</sub>, который может следовать после этапов средне- и низкотемпературной реакции конверсии, требуется тепло для регенерации раствора абсорбции CO<sub>2</sub>. Таким теплом, как правило, является физическая теплота технологического газа, однако зачастую ее недостаточно. Как правило, недостающее количество теплоты обеспечивается с помощью дополнительного рекуператора с паровым нагревом. Вместо такого дополнительного рекуператора с паровым нагревом может, при необходимости, использоваться добавление пара к технологическому газу, что одновременно обеспечивает снижение образования побочных продуктов в секции средне- и низкотемпературной реакции конверсии.

Соответственно, в еще одном варианте осуществления в соответствии с первым аспектом изобретения установка дополнительно содержит секцию удаления метанола, расположенную между секцией реакции конверсии и указанной секцией удаления  $\text{CO}_2$ , при этом указанная секция удаления метанола выполнена с возможностью сепарации потока с высоким содержанием метанола из указанного потока синтез-газа, прошедшего этап конверсии. Метанол, образовавшийся при использовании катализатора средне- и низкотемпературной реакции конверсии, при необходимости, может удаляться из синтез-газа на этапе водной промывки перед этапом удаления  $\text{CO}_2$  или в поток полученного  $\text{CO}_2$ .

В еще одном варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения блок очистки водорода выбран из блока адсорбции при переменном давлении (БАПД), водородной мембраны или блока криогенной сепарации, предпочтительно, блок очистки водорода представляет собой блок адсорбции при переменном давлении.

Согласно изобретению секция риформинга включает АТР и, при необходимости, также блок предварительного риформинга, но при этом она не содержит блок парового риформинга метана (ПРМ), то есть не используется обычный ПРМ, который также обычно именуется печью с радиационной поверхностью нагрева или трубчатым риформером или другой основной блок риформинга.

Установки на основе УПРМ как правило работают с отношением пара к углероду около 3. Хотя отказ от использования УПРМ и даст значительные преимущества с точки зрения энергопотребления и размера установки, поскольку УПРМ позволяет работать при отношениях пара к углероду значительно ниже 1 и, таким образом, значительно уменьшить количество пара, переносимого в установке/способе, блок очистки водорода, такой как блок адсорбции при переменном давлении (БАПД), с преимуществами используется для обогащения содержания водорода из потока синтетического газа с низким содержанием  $\text{CO}_2$ , полученного после удаления  $\text{CO}_2$ .

В еще одном варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения секция удаления  $\text{CO}_2$  выбрана из блока аминовой промывки, мембраны для удаления  $\text{CO}_2$ , то есть блока для мембранной сепарации  $\text{CO}_2$ , или

блока криогенной сепарации, предпочтительно секция удаления  $\text{CO}_2$  представляет собой блок аминовой промывки.

В одном из вариантов осуществления изобретения блок аминовой промывки содержит и поглотитель  $\text{CO}_2$  и отгоночную секцию  $\text{CO}_2$ , а также испарительный барабан высокого давления и испарительный барабан низкого давления, тем самым отделяя обогащенный  $\text{CO}_2$  поток, содержащий более 99 об.%  $\text{CO}_2$ , например, 99,5 об.%  $\text{CO}_2$  или 99,8 об.%  $\text{CO}_2$ , поток высоким содержанием  $\text{H}_2$ , содержащий 98 об.% водорода, а также испаряющийся газ высокого давления, содержащий около 60 об.%  $\text{CO}_2$  и 40 об.%  $\text{H}_2$ . В блоке аминовой промывки на первом этапе выработки мгновенно испаряющегося газа высокого давления через упомянутый барабан высокого давления основная часть примесей высвобождается вместе с некоторым количеством  $\text{CO}_2$  в газовую фазу в виде газа мгновенно испаряющегося газа высокого давления. На этапе выработки мгновенно испаряющегося газа низкого давления через упомянутый испарительный барабан низкого давления  $\text{CO}_2$  в основном высвобождается в конечный продукт в виде потока с высоким содержанием  $\text{CO}_2$ .

В частности, при использовании мембраны для удаления  $\text{CO}_2$ , пермеат – это поток с более высоким содержанием водорода, который затем подают в блок очистки водорода, например, в блок адсорбции при переменном давлении, в то время как ретентат – это поток с низким содержанием водорода, который рециркулируется на сторону подачи сырья АТР или на сторону подачи сырья секции конверсии или сторону подачи сырья, т.е. в точку подачи сырья в блок мембранной сепарации.

Секция удаления  $\text{CO}_2$  может также представлять собой способ или установку Бенфилда, включающую абсорбер для проведения этап абсорбции газа и регенератор для этапа регенерации карбоната. Секция удаления  $\text{CO}_2$  также может представлять собой блок адсорбции  $\text{CO}_2$  при переменном давлении, также известный специалистам.

В соответствии со многими предпочтительными вариантами осуществления изобретения после одного или более этапов реакции конверсии может осуществляться этап удаления  $\text{CO}_2$ . Из-за удаления  $\text{CO}_2$  из синтез-газа (прошедшего этап реакции конверсии) секция очистки водорода может быть уменьшена. Отходящий газ из секции очистки водорода или блока очистки

водорода, например, блока адсорбции при переменном давлении не будет содержать  $\text{CO}_2$  или будет содержать незначительные количества  $\text{CO}_2$ , что увеличит его теплотворную способность и топливную эффективность. Отходящий газ может экспортироваться в качестве топливного газа с низким содержанием  $\text{CO}_2$ . Отходящий газ может использоваться в качестве топлива в пламенном нагревателе для производства пара при низком уровне выбросов  $\text{CO}_2$ . Поскольку  $\text{CO}_2$  удален из отходящего газа, может осуществляться его рециркуляция, например, для подачи в предварительные риформеры, в устройство предварительного нагревания потока подачи сырья в предварительный риформер, в АТР или в устройство предварительного нагревания в АТР. В результате рециркуляции отходящего газа с низким содержанием  $\text{CO}_2$  из секции очистки водорода потребление исходного газа, подаваемого в установку, снижается. Экспорт пара также уменьшается, если отходящий газ используют в качестве топлива в пламенном нагревателе для производства пара. Помимо прочего, в результате этого обеспечивается снижение выбросов  $\text{CO}_2$  при функционировании установки и осуществлении способа. В стандартной конструкции содержание  $\text{CO}_2$  в прошедшем обработку газе, то есть в синтез-газе, прошедшем этап конверсии с низким содержанием  $\text{CO}_2$ , как упоминалось ранее, составляет 500 об. ч./млн. или менее 50 об. ч./млн.

Таким образом, может быть получен диоксид углерода, качество которого допускает его повторное использование или хранение, в результате чего снижается общий выброс  $\text{CO}_2$  при функционировании установки и/или осуществлении способа. При том, что при сжигании отходящего газа могут происходить выбросы незначительных количеств диоксида углерода, с помощью изобретения выбросы  $\text{CO}_2$  могут быть практически полностью устранены.

В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления изобретения способ включает этап удаления  $\text{CO}_2$ , в ходе которого содержание  $\text{CO}_2$  снижается до уровня менее 500 или 400 объемных частей  $\text{CO}_2$  на миллион, например, менее 100 объемных частей  $\text{CO}_2$  на миллион или в соответствии с некоторыми предпочтительными вариантами осуществления изобретения – до 50 или 20 объемных частей  $\text{CO}_2$  на миллион или до более низкого уровня.

$\text{CO}_2$ , полученный на этапе удаления  $\text{CO}_2$ , теоретически может выбрасываться в атмосферу, но предпочтительно улавливаться и использоваться для других целей для уменьшения выбросов  $\text{CO}_2$  в атмосферу. Например,

выделенный  $\text{CO}_2$  может быть изолирован в геологических структурах или использован в качестве технического газа для различных целей. Таким образом, углерод из состава углеводородного сырья улавливается в виде  $\text{CO}_2$ .

После прохождения одной или более секций конверсии и блока удаления  $\text{CO}_2$  газ может содержать остаточные количества  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  вместе с незначительными количества  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{He}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

В еще одном варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения секция удаления  $\text{CO}_2$  представляет собой мембрану для удаления  $\text{CO}_2$ , при этом с помощью указанной мембраны для удаления  $\text{CO}_2$  получают поток пермеата с высоким содержанием водорода, дальнейшее обогащение водородом которого будет осуществляться в указанном блоке очистки водорода, и бедный водородом поток ретентата, при этом указанная установка выполнена с возможностью подачи, по меньшей мере, части бедного водородом потока ретентата от указанной мембраны для удаления  $\text{CO}_2$  в качестве потока рециркуляции водорода на сторону подачи АТР, и/или при этом указанная установка выполнена с возможностью подачи, по меньшей мере, части бедного водородом потока ретентата от указанной мембраны для удаления  $\text{CO}_2$  в качестве потока рециркуляции водорода на сторону подачи секции реакции конверсии. Кроме того, указанная установка выполнена с возможностью подачи, по меньшей мере, части потока ретентата с низким содержанием из указанного блока мембранной сепарации  $\text{CO}_2$  в качестве потока рециркуляции водорода на подачу в блок мембранной сепарации  $\text{CO}_2$ .

В еще одном варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения секция удаления  $\text{CO}_2$  представляет собой блок криогенной сепарации, в котором из криогенного блока получают поток с высоким содержанием  $\text{CO}_2$ , а при необходимости поток отходящего газа и указанный прошедший этап конверсии поток синтез-газа с низким содержанием  $\text{CO}_2$ ,

при этом указанная установка выполнена с возможностью подачи, по меньшей мере, части потока отходящего газа из указанного блока криогенной сепарации в качестве потока рециркуляции отходящего газа из блока криогенной сепарации на сторону подачи АТР,

и/или при этом указанная установка выполнена с возможностью подачи, по меньшей мере, части потока отходящего газа из указанного блока криогенной

сепарации в качестве потока рециркуляции отходящего газа из блока криогенной сепарации на сторону подачи секции реакции конверсии,

и/или при этом указанная установка выполнена с возможностью подачи, по меньшей мере, части потока отходящего газа из указанного блока криогенной сепарации в качестве потока рециркуляции отходящего газа из блока криогенной сепарации в точку подачи в указанный блок криогенной сепарации.

В еще одном варианте осуществления в соответствии с первым аспектом изобретения указанная установка дополнительно содержит компрессор, т.е. компрессор потока рециркуляции отходящего газа (компрессор для потока отходящего газа из блока очистки водорода), в котором осуществляют компрессию указанного потока рециркуляции отходящего газа, и блок мембранной сепарации для сепарации компрессированного потока рециркуляции отходящего газа с получением потока пермеата, полученного в блоке мембранной сепарации, и потока ретентата, полученного в блоке мембранной сепарации, причем указанный компрессор расположен перед указанным блоком мембранной сепарации, а указанный поток пермеата, полученный в блоке мембранной сепарации, имеет высокое содержание водорода,

и

указанная установка выполнена с возможностью рециркуляции указанного потока пермеата, полученного в блоке мембранной сепарации, при необходимости, через компрессор, на сторону подачи, т.е. во входное отверстие блока очистки водорода, и/или

указанная установка выполнена с возможностью смешивания указанного потока пермеата, полученного в блоке мембранной сепарации, с указанным потоком водорода высокой степени чистоты из блока очистки водорода, а также рециркуляции указанного ретентата, полученного в блоке мембранной сепарации, в качестве топлива для указанного, по меньшей мере, одного пламенного нагревателя.

В одном из вариантов осуществления изобретения прошедший конверсию синтез-газ, т.е. поток прошедшего конверсию газа, направляется непосредственно в блок очистки водорода, например, в БАПД, а затем образовавшиеся отходящие газы проходят через компрессор и блок удаления  $\text{CO}_2$ . При использовании по тексту настоящего документа термин «направляется непосредственно в блок

очистки водорода» означает, что перед установкой очистки водорода нет секции удаления  $\text{CO}_2$  из прошедшего конверсию синтетического газа. Соответственно, в варианте осуществления изобретения установка не содержит секцию удаления  $\text{CO}_2$ , расположенную далее по ходу процесса после секции конверсии, но ранее по ходу процесса перед блоком очистки водорода, а также дополнительно содержит компрессор, т.е. компрессор потока рециркуляции отходящего газа (компрессор для потока отходящего газа из блока очистки водорода), в котором осуществляют компрессию указанного потока рециркуляции отходящего газа, и блок сепарации  $\text{CO}_2$  для удаления  $\text{CO}_2$  из прошедшего компрессию потока рециркуляции отходящего газа с получением потока отходящего газа пермеата с высоким содержанием  $\text{CO}_2$ , и потока отходящего газа с низким содержанием  $\text{CO}_2$ , причем указанный компрессор расположен в потоке перед указанным блоком сепарации  $\text{CO}_2$ ,

и

указанная установка выполнена с возможностью рециркуляции указанного потока отходящего газа с низким содержанием  $\text{CO}_2$ , при необходимости, через компрессор, на сторону подачи АТР и/или сторону подачи секции реакции конверсии и/или сторону подачи блока очистки водорода и/или в качестве топлива для указанного, по меньшей мере, одного пламенного нагревателя.

В соответствии со вторым аспектом изобретения предоставляется способ получения потока с высоким содержанием  $\text{H}_2$  из углеводородного сырья, включающий следующие этапы:

подачу на установку согласно первому аспекту изобретения;

подачу углеводородного сырья в АТР и его конверсию в поток синтетического газа;

подачу потока синтез-газа из АТР в секцию реакции конверсии и его конверсию на этапе высокотемпературной конверсии, в результате чего получают поток синтез-газа, прошедшего этап конверсии;

подачу потока газа, прошедшего этап конверсии, из указанной секции конверсии в секцию удаления  $\text{CO}_2$ , и сепарацию потока с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  из указанного потока синтез-газа, прошедшего этап конверсии, в результате чего получают поток синтез-газа, прошедшего этап конверсии, с низким содержанием  $\text{CO}_2$ ,

подачу указанного потока синтез-газа, прошедшего этап конверсии с низким содержанием  $\text{CO}_2$ , из указанной секции удаления  $\text{CO}_2$  в блок очистки водорода и его сепарацию на поток  $\text{H}_2$  высокой степени чистоты и поток отходящего газа;

причем способ не включает этап первичного риформинга;

причем способ включает подачу, по меньшей мере, части потока (9) отходящего газа из указанного блока (125) очистки водорода в качестве потока (9') рециркуляции отходящего газа на сторону подачи сырья АТР (110); и/или в качестве потока (9'') рециркуляции отходящего газа на сторону подачи сырья секции реакции конверсии; и

причем температура указанного углеводородного сырья (2) на входе в АТР составляет ниже  $600^\circ\text{C}$ , например,  $550^\circ\text{C}$  или  $500^\circ\text{C}$  или ниже, например,  $300 - 400^\circ\text{C}$ .

Следует понимать, что использование артикля «а» в данном пункте относится к тому же пункту в первом аспекте изобретения. Например, термин «поток с высоким содержанием  $\text{H}_2$  высокой степени чистоты» относится к потоку с высоким содержанием  $\text{H}_2$  высокой степени чистоты в соответствии с первым аспектом изобретения.

В варианте осуществления согласно второму аспекту изобретения способ включает предварительный риформинг указанного углеводородного сырья перед его подачей в АТР; и подачу, по меньшей мере, части потока отходящего газа из указанного блока очистки водорода в качестве потока рециркуляции отходящего газа на сторону подачи сырья блока предварительного риформинга.

Предпочтительно один или более блоков предварительного риформинга представляют собой часть секции риформинга перед АТР. В блоках предварительного риформинга может происходить конверсия всего количества высших углеводородов в оксиды углерода и метан, однако наличие блоков предварительного риформинга также является предпочтительным для легких углеводородов. Использование блоков предварительного риформинга и, следовательно, этапов предварительного риформинга, может иметь несколько преимуществ, включая снижение потребления  $\text{O}_2$  в АТР и обеспечение возможности более высоких температур на подаче в АТР, вследствие чего минимизируется риск крекинга при предварительном нагреве. Кроме того, с помощью предварительных риформеров может обеспечиваться эффективное

удаление серы, таким образом, исходный газ, поступающий в АТР и в систему после АТР, практически не содержит серы. Более того, как объяснялось в связи с первым аспектом изобретения, в результате подачи, по меньшей мере, части потока отходящих газов на блок предварительного риформинга содержание метана в потоке отходящих газов снижается, что обеспечивает еще более высокую степень улавливания углерода из состава углеводородного сырья, например, в исходном природном газе улавливается или восстанавливается 95% или более углерода.

Этапы предварительного риформинга могут осуществляться при температурах 300 - 650°C, предпочтительно при 390 - 480°C. Предпочтительно предварительный риформинг проводится на одной или более стадиях адиабатического предварительного риформинга с промежуточным предварительным нагревом, то есть с нагревом между этапами предварительного риформинга.

В еще одном варианте осуществления изобретения этап риформинга отсутствует.

В варианте осуществления согласно второму аспекту изобретения способ дополнительно включает добавление пара в АТР, углеводородное сырье и/или поток синтетического газа перед поступлением в секцию реакции конверсии.

В варианте осуществления согласно второму аспекту изобретения соотношение пара к углероду в АТР составляет 0,6 или выше, например, 0,8 или выше, при этом указанное соотношение пара к углероду не превышает 2,0, например, 0,9, 1,0 или выше, например, в диапазоне 1,0 - 2,0, и/или при этом АТР выполнена с возможностью функционирования при 20 - 30 бар и.д., например, 24 - 28 бар и.д.

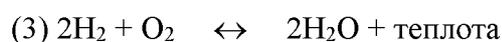
В варианте осуществления согласно второму аспекту изобретения способ включает предварительный нагрев указанного углеводородного сырья перед его подачей в АТР и/или перед подачей в, по меньшей мере, один блок предварительного риформинга, в нагревателе, таком как электрический нагреватель или пламенный нагреватель, предпочтительно односторонний пламенный нагреватель, и подачу, по меньшей мере, части потока отходящих газов и/или части потока с высоким содержанием водорода из указанной установки очистки водорода в качестве топлива для указанного пламенного нагревателя.

В варианте осуществления согласно второму аспекту изобретения указанная секция конверсии содержит один или более дополнительных блоков конверсии, расположенных далее по ходу процесса после блока высокотемпературной конверсии, при этом один или более дополнительных блоков конверсии представлены одним или более блоками среднетемпературной конверсии и/или одним или более блоками низкотемпературной конверсии, и при этом температура на входе в блок низкотемпературной конверсии находится на отметке ниже 250°C, например, 190 - 250°C, и/или при этом соотношение пара к углероду в секции конверсии составляет 0,7 - 1,0, например, 0,8.

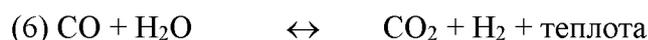
В еще одном варианте осуществления изобретения в соответствии со вторым аспектом изобретения температура на этапе высокотемпературной реакции конверсии находится в диапазоне 300 - 600 °C, например, 360 - 470 °C или 345 - 550 °C. Это означает, что в соответствии со способом по настоящему изобретению можно осуществлять высокотемпературную реакцию конверсии с использованием сырья с гораздо более низким отношением пара к углероду, чем это возможно в соответствии с известными способами. Например, температура на подаче на этап высокотемпературной реакции конверсии может составлять 300 - 400°C, например, 350 - 380°C.

Углеродное сырье для АТР смешивают с кислородом и дополнительным количеством пара в АТР, и происходит комбинация, по меньшей мере, двух типов реакций. Этими двумя реакциями являются сгорание и паровой риформинг.

Зона сгорания:



Термическая и каталитическая зона:



Сгорание метана с получением монооксида углерода и воды (реакция (4)) – это процесс, происходящий с выделением большого количества теплоты. На выходе из зоны сгорания могут присутствовать избыточные количества метана, после того, как произошла конверсия всего количества кислорода.

Термическая зона – это часть камеры сгорания, где происходит дальнейшая конверсия углеводородов при осуществлении гомогенных газофазных реакций, преимущественно реакций (5) и (6). При эндотермическом паровом риформинге метана (5) происходит поглощение большей части тепла, выработанного в зоне сгорания.

За камерой сгорания может быть расположен неподвижный каталитический слой, каталитическая зона, где происходит окончательная конверсия углеводородов посредством гетерогенных каталитических реакций. На выходе из каталитической зоны синтез-газ предпочтительно близок к равновесию относительно реакций (5) и (6).

В одном из вариантов осуществления изобретения способ работает без добавления дополнительных количеств пара между этапом(ами) риформинга и этапом высокотемпературной реакции конверсии.

В еще одном варианте осуществления согласно второму аспекту изобретения объемная скорость в АТР является низкой, например, составляет менее 20 000 нм<sup>3</sup>/ч., предпочтительно менее 12 000 нм<sup>3</sup>/ч., наиболее предпочтительно менее 7 000 нм<sup>3</sup>/ч. Объемная скорость определяется как объемный расход углерода на объем катализатора, таким образом, она не зависит от конверсии в каталитической зоне.

В еще одном варианте осуществления согласно второму аспекту изобретения осуществляется промывка водой синтез-газа для уменьшения содержания метанола, предпочтительно между секцией конверсии и этапом удаления СО<sub>2</sub>.

В еще одном варианте осуществления согласно второму аспекту изобретения поток синтез-газа, прошедшего этап конверсии, с низким содержанием СО<sub>2</sub>, содержит менее 500 или 400 об. ч./млн. СО<sub>2</sub>, например, 100 об. ч./млн. или менее 50 или 20 об. ч./млн. СО<sub>2</sub>.

В еще одном варианте осуществления согласно второму аспекту изобретения способ дополнительно включает обработку одного или более потоков Н<sub>2</sub> высокой степени чистоты, т.е., в настоящем случае, потока Н<sub>2</sub> высокой степени чистоты из блока очистки водорода, на одном или более этапах очистки водорода.

В еще одном варианте осуществления согласно второму аспекту изобретения секция удаления  $\text{CO}_2$  представляет собой мембрану для удаления  $\text{CO}_2$ , при этом с помощью указанной мембраны для удаления  $\text{CO}_2$  получают i) указанный поток синтез-газа, прошедшего этап конверсии, с низким содержанием  $\text{CO}_2$ , который представляет собой богатый водородом поток пермеата, дальнейшее обогащение водородом которого будет осуществляться в указанном блоке очистки водорода, и ii) бедный водородом поток ретентата; при этом от указанной мембраны для удаления  $\text{CO}_2$  осуществляют подачу, по меньшей мере, части бедного водородом потока ретентата в качестве потока рециркуляции водорода на сторону подачи АТР, и/или подачу, по меньшей мере, части бедного водородом потока ретентата в качестве потока рециркуляции водорода на сторону подачи секции реакции конверсии.

В еще одном варианте осуществления согласно второму аспекту изобретения секция удаления  $\text{CO}_2$  представляет собой блок криогенной сепарации, в котором из криогенного блока получают поток с высоким содержанием  $\text{CO}_2$ , и, при необходимости, поток отходящего газа и указанный поток (7) синтез-газа, прошедший этап конверсии, с низким содержанием  $\text{CO}_2$ , и

подачу, по меньшей мере, части потока отходящего газа из указанного блока криогенной сепарации в качестве потока рециркуляции отходящего газа из блока криогенной сепарации на сторону подачи АТР,

и/или подачу, по меньшей мере, части потока отходящего газа из указанного блока криогенной сепарации в качестве потока рециркуляции отходящего газа из блока криогенной сепарации на сторону подачи секции реакции конверсии,

и/или подачу, по меньшей мере, части потока отходящего газа из указанного блока криогенной сепарации в качестве потока рециркуляции отходящего газа из блока криогенной сепарации на сторону подачи, т.е. во входное отверстие указанного блока криогенной сепарации.

В еще одном варианте осуществления в соответствии со вторым аспектом изобретения способ дополнительно включает компрессор, т.е. компрессор потока рециркуляции отходящего газа (компрессор для потока отходящего газа из блока очистки водорода), в котором осуществляют этап компрессии указанного потока рециркуляции отходящего газа, и блок мембранной сепарации, в котором осуществляют этап сепарации компрессированного потока рециркуляции

отходящего газа с получением потока пермеата, полученного в блоке мембранной сепарации, и потока ретентата, полученного в блоке мембранной сепарации, при этом указанный этап компрессии осуществляют перед указанным этапом мембранной сепарации, а указанный поток пермеата, полученный в блоке мембранной сепарации, имеет высокое содержание водорода,

и

рециркуляцию указанного потока пермеата, при необходимости, через компрессор, на сторону подачи, т.е. во входное отверстие блока очистки водорода, и/или

смешивание указанного потока пермеата, полученного в блоке мембранной сепарации, с указанным потоком водорода высокой степени чистоты из блока очистки водорода, а также рециркуляция указанного ретентата, полученного в блоке мембранной сепарации, в качестве топлива для указанного, по меньшей мере, одного пламенного нагревателя.

В одном из вариантов осуществления изобретения прошедший конверсию синтез-газ, т.е. поток прошедшего конверсию газа, направляют непосредственно в блок очистки водорода, например, в БАПД, а затем образовавшиеся отходящие газы проходят через компрессор и блок удаления  $\text{CO}_2$ . Соответственно, в варианте осуществления изобретения в способе отсутствует секция удаления  $\text{CO}_2$ , расположенная далее по ходу процесса после секции конверсии, но по ходу процесса перед блоком очистки водорода, а также способ дополнительно включает компрессор, т.е. компрессор потока рециркуляции отходящего газа (компрессор для потока отходящего газа из блока очистки водорода), за счет чего обеспечивается этап компрессии указанного потока рециркуляции отходящего газа, и блок сепарации  $\text{CO}_2$ , за счет чего обеспечивается удаление  $\text{CO}_2$  из прошедшего компрессию потока рециркуляции отходящего газа с получением потока отходящего газа пермеата с высоким содержанием  $\text{CO}_2$ , и потока отходящего газа с низким содержанием  $\text{CO}_2$ , причем указанный этап компрессии выполняется до указанного блока сепарации  $\text{CO}_2$ ,

и

рециркуляция указанного потока отходящего газа с низким содержанием  $\text{CO}_2$ , при необходимости, через этап компрессии, на сторону подачи АТР и/или сторону подачи секции реакции конверсии и/или сторону подачи блока очистки

водорода и/или в качестве топлива для указанного, по меньшей мере, одного пламенного нагревателя.

Необходимо понимать, что любые из вариантов осуществления изобретения и преимуществ, связанных с первым аспектом осуществления, могут использоваться в связи с любыми вариантами осуществления изобретения по второму аспектом или наоборот.

Изобретение согласно первому или второму аспекту обеспечивает, по меньшей мере, следующие технические преимущества:

- способ и/или установка обеспечивают технологическую схему, в которой используется проверенная технология риформинга (АТР), при которой функционирование установки осуществляется при низком отношении пар/углерод.

- способ и/или установка, при использовании которых высокотемпературная реакция конверсии после секции риформинга осуществляется при таком же низком отношении пара к углероду, как в секции риформинга.

- способ и/или установка обеспечивают технологическую схему, в которой осуществляется удаление  $\text{CO}_2$  и рециркуляция отходящего газа из блока очистки водорода в качестве исходного газа для способа, то есть процесса риформинга или процесса реакции конверсии.

- способ и/или установка, обеспечивают максимальную производительность линии.

- способ и/или установка обеспечивают значительное сокращение выбросов  $\text{CO}_2$ , в частности, когда энергия импортируется из возобновляемых источников, таких как энергия солнца или ветра.

- способ и/или установка способны достичь степени улавливания углерода из углеводородного сырья на уровне 95% или более, и в то же время не приводят к снижению энергоэффективности.

- способ и/или установка обладают более высокой энергоэффективностью, чем установка, в которой  $\text{CO}_2$  удаляется из отработанных газов.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ФИГУР

На Фиг. 1 и 2 показаны схемы способа и установки получения водорода на основе автотермического риформинга. Фиг. 2 включает элементы, показанные на Фиг. 1, дополнительные этапы удаления метанола и  $\text{CO}_2$ , а также различные точки подачи потока отходящего газа из блока очистки водорода.

## ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

На Фиг. 1 показана установка 100, в которой углеводородное сырье 1, то есть основное углеводородное сырье 1, такое как природный газ, подают в секцию риформинга, включающую блок 140 предварительного риформинга и реактор автотермического риформинга 110. Секция риформинга может также включать гидрогенизатор и блок абсорбции серы (не показан) перед блоком 140 предварительного риформинга. Поток углеводородов 1 смешивают с паром 13 и, при необходимости, также с частью потока 8 с высоким содержанием водорода из первого блока 125 очистки водорода, расположенного далее по ходу процесса. Полученное углеводородное сырье 2 подают в АТР 110, а также кислород 15 и пар 13. Поток 15 кислорода 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 затем подают в секцию реакции конверсии. Углеводородное сырье 2 поступает в АТР при 650 °С, а температура кислорода составляет приблизительно 253 °С. Соотношение пара к углероду в АТР составляет, например, 0,8, 0,6 или 0,4, а давление ниже 30 бар и.д., например, 24 - 28 бар и.д. Синтетический газ, который в данном случае представлен технологическим газом 3, покидает АТР приблизительно при температуре 1050 °С через выходную секцию с огнеупорной футеровкой и транспортную линию подачи в котлы-утилизаторы избыточного тепла в секции охлаждения технологического газа.

Секция реакции конверсии содержит 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. После блока 115 высокотемпературной конверсии, но перед блоком 150 низкотемпературной конверсии также может осуществляться добавление дополнительного количества пара 13'. Например, в секции реакции конверсии, включающей этапы высокотемпературной и средне-/низкотемпературной конверсии, реакция высокотемпературной конверсии осуществляется при следующих условиях: Высокотемпературная конверсия:  $T_{\text{на подаче}}/T_{\text{на выходе}}$ : 330/465 °С ( $\Delta T=135$  °С); низкотемпературная конверсия:  $T_{\text{на подаче}}/T_{\text{на выходе}}$ : 195/250 °С ( $\Delta T=55$  °С). После риформинга в синтез-газе 3 присутствует приблизительно 28,3 об.% СО (на основе

сухого газа). В высокотемпературном конвертере содержание CO снижается приблизительно до 7,6 об.%, а температура повышается с 330°C до 465°C. Происходит рекуперация тепла, содержащегося в выходящем потоке, из высокотемпературного конвертера CO, в котле-утилизаторе избыточного тепла и в предварительном подогревателе подпиточной воды для котла. В результате этого происходит охлаждение технологического газа из конвертера высокотемпературной конверсии до 195 °C и его подача в средне- или низкотемпературный конвертер, в котором содержание CO снижается приблизительно до 1,0 об.%, а температура повышается до 250°C.

Таким образом, в секции конверсии образуется поток 5 газа, прошедшего этап конверсии, который затем подают в секцию удаления CO<sub>2</sub> (не показана). В секции удаления CO<sub>2</sub> осуществляют сепарацию потока с высоким содержанием CO<sub>2</sub> от потока (5) синтез-газа, в результате чего получают поток (7) синтез-газа, прошедшего этап конверсии, с низким содержанием CO<sub>2</sub>. Этот поток (7) синтез-газа затем подают в блок 125 очистки водорода, например, в блок адсорбции при переменном давлении, и из него получают поток с высоким содержанием H<sub>2</sub> 8 (поток H<sub>2</sub> высокой степени чистоты) и поток 9 рециркуляции отходящего газа. Этот поток 9 рециркуляции отходящего газа используют в качестве топлива для дополнительно используемого пламенного нагревателя 135 и, при необходимости, также в качестве топлива для пароперегревателей. Часть потока с высоким содержанием H<sub>2</sub>, при необходимости, также используют в качестве топлива (не показано) для пламенного нагревателя 135. В пламенном нагревателе 135 осуществляется не прямой нагрев углеводородного сырья 1 и углеводородного сырья 2. Предпочтительно, поток 9 рециркуляции отходящего газа, который подают в пламенный нагреватель, представляет собой не подвергающуюся компрессии часть потока отходящего газа, который подают через компрессор потока рециркуляции отходящего газа (не показан).

На Фиг. 2 показаны частные варианты осуществления в дополнение к элементам, показанным на Фиг. 1, в виде секции 160 удаления метанола и водной промывки и секции 170 удаления CO<sub>2</sub>, а также точки подачи 9 отходящего газа из блока 125 очистки водорода.

В секции конверсии образуется поток газа, прошедшего этап конверсии 5, который затем подают в используемую, при необходимости, секцию 160 удаления

метанола и водной промывки, в результате чего получают поток 6 синтез-газа, который затем подают в секцию 170 удаления  $\text{CO}_2$ , которая включает, например, абсорбер  $\text{CO}_2$  и отгоночную секцию  $\text{CO}_2$ . В секции 170 удаления  $\text{CO}_2$  содержание  $\text{CO}_2$  в выходном потоке из секции конверсии (поток газа, прошедшего этап конверсии 5) снижается до 20 ч./млн. Все количество метанола в синтез-газе, поступающего в секцию удаления  $\text{CO}_2$ , покидает эту секцию с технологическим конденсатом и потоком полученного  $\text{CO}_2$ . Содержание метанола в потоке полученного  $\text{CO}_2$  10 может быть минимизировано с помощью промывки водой синтез-газа 5, поступающего в секцию  $\text{CO}_2$ , или потока полученного  $\text{CO}_2$ . В секции удаления  $\text{CO}_2$  осуществляют сепарацию такого потока с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  10, от потока синтез-газа 5, в результате чего получают поток 7 синтез-газа, прошедшего этап конверсии, с низким содержанием  $\text{CO}_2$ . Этот поток 7 синтез-газа затем подают в блок 125 очистки водорода, например, в блок адсорбции при переменном давлении, и из него получают поток 8 с высоким содержанием  $\text{H}_2$  и поток 9 отходящего газа. В указанной установке 100 осуществляют подачу, по меньшей мере, части потока 9 отходящего газа из указанного блока 125 очистки водорода в качестве потока 9' рециркуляции отходящего газа на сторону подачи АТР 110, и/или в качестве потока 9'' рециркуляции отходящего газа на сторону подачи секции реакции конверсии, и/или в качестве потока 9''' рециркуляции отходящего газа на сторону подачи блока 140 предварительного риформинга, например, путем смешивания сырья на основе природного газа 1 перед устройством предварительного нагревания потока подачи в предварительный риформер (не показано). За счет этого еще больше увеличивается степень улавливания углерода из углеводородного сырья. Предпочтительно, потоки 9', 9'', 9''' рециркуляции отходящего газа, которые подают, соответственно, в АТР (110), секцию реакции конверсии (блок ВТК 115) и в блок (140) предварительного риформинга, представляют собой компрессированную часть потока 9 отходящего газа, который подают через компрессор потока рециркуляции отходящего газа (не показан). Этот поток 9 рециркуляции отходящего газа может также использоваться в качестве топлива для пламенного нагревателя 135 и, при необходимости, также в качестве топлива для пароперегревателей, в соответствии с описанием для Фиг. 1.

## Формула изобретения

1. Установка (100) для получения потока (8) с высоким содержанием  $H_2$  из углеводородного сырья (1), при этом указанная установка содержит:

- установку автотермического риформинга (АТР) (110), при этом указанная АТР (110) выполнена с возможностью получения углеводородного сырья (2) и его конверсии в поток синтез-газа (3);

- секцию реакции конверсии, при этом секция реакции конверсии содержит блок (115) высокотемпературной конверсии, при этом указанный блок (115) высокотемпературной конверсии выполнен с возможностью получения потока синтез-газа (3) из АТР (110) и его конверсии на этапе высокотемпературной конверсии, в результате чего получают поток (5) синтез-газа, прошедшего этап конверсии;

- секцию (170) удаления  $CO_2$ , выполненную с возможностью получения потока (5) синтез-газа, прошедшего этап конверсии, из указанной секции конверсии и сепарации потока (10) с высоким содержанием  $CO_2$  из указанного потока (5) синтез-газа, прошедшего этап конверсии, в результате чего получают поток (7) синтез-газа, прошедшего этап конверсии, с низким содержанием  $CO_2$ ;

- блок (125) очистки водорода, выполненный с возможностью получения потока (7) синтез-газа, прошедшего этап конверсии, с низким содержанием  $CO_2$  из указанной секции (170) удаления  $CO_2$  и его сепарации на поток (8)  $H_2$  высокой степени чистоты и поток (9) отходящего газа;

причем указанная установка не содержит блок первичного риформинга;

причем указанная установка (100) выполнена с возможностью подачи, по меньшей мере, части потока (9) отходящего газа из указанного блока (125) очистки водорода в качестве потока (9') рециркуляции отходящего газа на сторону подачи сырья АТР (110); и/или в качестве потока (9'') рециркуляции отходящего газа на сторону подачи сырья секции реакции конверсии; и

причем указанная установка (100) выполнена с возможностью обеспечения температуры указанного углеводородного сырья (2) на входе в АТР (110) ниже  $600^\circ C$ , например,  $550^\circ C$  или  $500^\circ C$  или ниже, например,  $300 - 400^\circ C$ .

2. Установка по п. 1, **отличающаяся тем**, что указанная установка (100) дополнительно содержит, по меньшей мере, один блок (140) предварительного риформинга, расположенный по ходу процесса перед АТР (110), при этом указанный блок предварительного риформинга выполнен с возможностью предварительного риформинга указанного углеводородного сырья (1) перед его подачей в АТР (110), и причем указанная установка (100) выполнена с возможностью подачи, по меньшей мере, части потока (9) отходящего газа из указанного блока (125) очистки водорода в качестве потока (9''') рециркуляции отходящего газа на сторону подачи блока (9) предварительного риформинга.

3. Установка по п. 1, **отличающаяся тем**, что указанная установка не содержит блок (140) предварительного риформинга.

4. Установка по любому из пп. 1 - 3, дополнительно содержащая гидрогенизатор и установку абсорбции серы, расположенные по ходу процесса перед, по меньшей мере, одним указанным блоком предварительного риформинга или указанным АТР, причем указанная установка выполнена с возможностью подачи, по меньшей мере, части потока отходящего газа из указанного блока очистки водорода в качестве потока рециркуляции отходящего газа на сторону подачи гидрогенизатора; и причем установка выполнена таким образом, чтобы температура на выходе из указанного блока абсорбции серы соответствовала температуре на входе в АТР, предпочтительно 300 - 400°C.

5. Установка по любому из пп. 1 - 4, **отличающаяся тем**, что указанная установка выполнена с возможностью обеспечения соотношения пара к углероду в АТР на уровне 0,4 или выше, например, 0,6 или выше, или, например, 0,8 или выше, при этом указанное соотношение пара к углероду не превышает 2,0, и/или причем АТР выполнена с возможностью функционирования при 20 - 30 бар и д., например, 24 - 28 бар и д.

6. Установка по любому из пп. 1 - 3, 5, **отличающаяся тем**, что указанная установка дополнительно содержит нагреватель, такой как электрический нагреватель или пламенный нагреватель (135), выполненный с возможностью предварительного нагрева указанного углеводородного сырья (1) перед его

подачей в АТР (110) и/или перед его подачей в, по меньшей мере, один блок (140) предварительного риформинга.

7. Установка по п. 6, **отличающаяся тем**, что указанная установка выполнена с возможностью подачи, по меньшей мере, части потока (9) отходящего газа из указанного блока (125) очистки водорода в качестве топлива для указанного пламенного нагревателя (135), и/или причем указанная установка выполнена с возможностью подачи части потока с высоким содержанием  $H_2$  в качестве топлива для указанного пламенного нагревателя.

8. Установка по любому из пп. 1 - 5, **отличающаяся тем**, что указанная установка не содержит пламенный нагреватель, выполненный с возможностью предварительного нагрева указанного углеводородного сырья (1) перед его подачей в АТР (110) и/или перед его подачей в, по меньшей мере, один блок (140) предварительного риформинга.

9. Установка (100) по любому из пп. 1 - 8, **отличающаяся тем**, что блок (125) очистки водорода выбран из блока адсорбции при переменном давлении (БАПД), водородной мембраны или блока криогенной сепарации, предпочтительно БАПД.

10. Установка (100) по любому из пп. 1 - 9, **отличающаяся тем**, что секция (170) удаления  $CO_2$  выбрана из блока аминовой промывки, мембраны для удаления  $CO_2$ , то есть блока для мембранной сепарации  $CO_2$ , или блока криогенной сепарации, предпочтительно блока аминовой промывки.

11. Способ получения потока (8) с высоким содержанием  $H_2$  из углеводородного сырья (1), включающий следующие этапы:

предоставление установки (100) по любому из пп. 1 - 10;

подачу углеводородного сырья (2) в АТР (110) и его конверсию в поток синтез-газа (3);

подачу потока синтез-газа (3) из АТР (110) в секцию реакции конверсии и его конверсию на этапе (115) высокотемпературной конверсии, в результате чего получают поток (5) синтез-газа, прошедшего этап конверсии;

подачу потока (5) синтез-газа, прошедшего этап конверсии, из указанной секции конверсии в секцию (170) удаления  $CO_2$  и сепарацию потока (10) с высоким

содержанием  $\text{CO}_2$  из указанного потока (5) синтез-газа, прошедшего этап конверсии, в результате чего получают поток (7) синтез-газа, прошедшего этап конверсии, с низким содержанием  $\text{CO}_2$ ;

подачу указанного потока (7) синтез-газа, прошедшего этап конверсии, с низким содержанием  $\text{CO}_2$  из указанной секции (170) удаления  $\text{CO}_2$  в блок (125) очистки водорода и его сепарацию на поток (8)  $\text{H}_2$  высокой степени чистоты и поток (9) отходящего газа;

причем способ не включает этап первичного риформинга;

причем способ включает подачу, по меньшей мере, части потока (9) отходящего газа из указанного блока (125) очистки водорода в качестве потока (9') рециркуляции отходящего газа на сторону подачи сырья АТР (110); и/или в качестве потока (9'') рециркуляции отходящего газа на сторону подачи сырья секции реакции конверсии; и

причем температура указанного углеводородного сырья (2) на входе в АТР составляет ниже  $600^\circ\text{C}$ , например,  $550^\circ\text{C}$  или  $500^\circ\text{C}$  или ниже, например,  $300 - 400^\circ\text{C}$ .

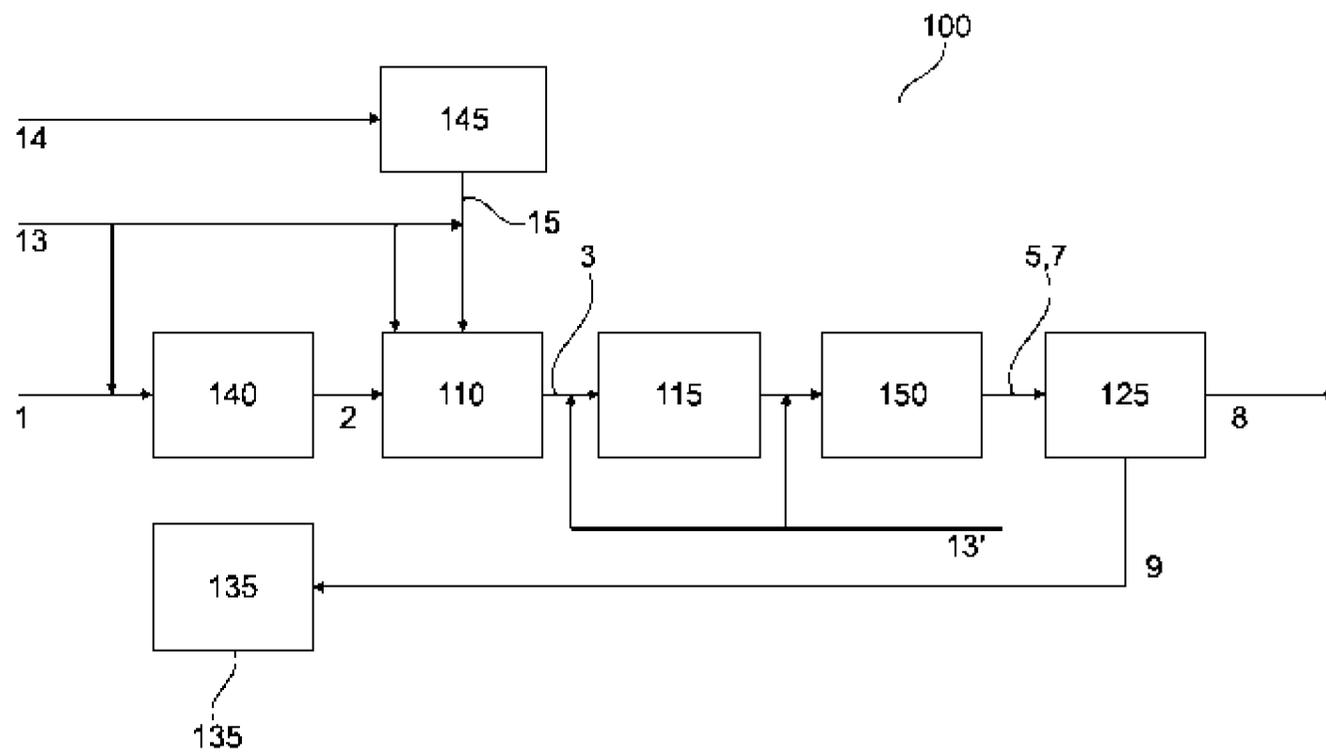
12. Способ по п. 11, включающий предварительный риформинг указанного углеводородного сырья (1) перед его подачей в АТР (110), и подачу, по меньшей мере, части потока (9) отходящего газа из указанного блока (125) очистки водорода в качестве потока (9''') рециркуляции отходящего газа на сторону подачи блока (140) предварительного риформинга.

13. Способ по любому из пп. 11 - 12, дополнительно включающий добавление пара (11) в АТР (110), углеводородное сырье (1, 2) и/или поток синтетического газа (3) перед поступлением в секцию реакции конверсии.

14. Способ по любому из пп. 11 - 13, **отличающийся тем**, что соотношение пара к углероду в АТР составляет 0,4 или выше, например, 0,6 или выше, или, например, 0,8 или выше, при этом указанное соотношение пара к углероду не превышает 2,0, и/или причем АТР выполнена с возможностью функционирования при 20 - 30 бар и.д., например, 24 - 28 бар и.д.

15. Способ по любому из пп. 11 - 14, включающий:

предварительный нагрев указанного углеводородного сырья в нагревателе, таком как электрический нагреватель или пламенный нагреватель, перед его подачей в АТР и/или перед подачей в, по меньшей мере, один блок предварительного риформинга, и подачу, по меньшей мере, части потока отходящих газов и/или части потока с высоким содержанием водорода из указанной установки очистки водорода в качестве топлива для указанного пламенного нагревателя.



Фиг. 1

