



# КРИОГЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ОБОГАЩЕННОГО ВОДОРОДОМ СЫРЬЕВОГО ГАЗА

## ОПИСАНИЕ

Изобретение относится к криогенной технологии извлечения ценных компонентов, в частности, водорода, из обогащенного водородом сырьевого газа, предпочтительно обогащенного водородом природного газа, при этом углеводороды с двумя или больше атомами углерода, метана и азота сепарируются как минимум в 3 сепарационных колоннах.

## УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

В последнее время водород все больше видится в качестве чистого источника энергии для человечества, поскольку при его сжигании образуется только вода. Промышленно получаемый водород широко используется в химических процессах, а его роль в качестве энергоносителя стимулирует массовые инвестиции в энергетическую отрасль, в том числе все чаще водород используется для хранения энергии.

Обычно водород получают из остаточных потоков газа от химических процессов, таких как технологии риформинга и крекинга. Мембранные и/или короткоцикловые адсорберы используются для обогащения и/или выделения водорода из таких остаточных газовых потоков. Эти остаточные газовые потоки обычно состоят из смесей метана, углеводородов с различной длиной цепочки, предпочтительно легких углеводородов, монооксида углерода и диоксида углерода.

Последнее открытие различных природных источников водорода смещает акцент экономических интересов на добычу водорода природного происхождения из материковых зон в будущем. Для этой цели требуются технологии, способные извлекать водород из таких природных источников водорода и которые были бы дешевле промышленного получения из ископаемого топлива или путем электролиза. В силу размера уже открытых источников природного газа, содержащих водород, с потенциально высокими объемами добычи, например, месторождения природного газа, обогащенного

водородом, в Буракебугу (Мали), технология короткоцикловой адсорбции и мембранная технология, известные на текущем уровне техники, технически не могут перерабатывать удовлетворительные объемы добычи рентабельно. Для этого требуются крупномасштабные мощности, к примеру, 1000 т/сутки или в пересчете на тепловую мощность приблизительно 1,5 ГВт, что соответствует расходу приблизительно 500000 нормальных кубических метров/ч ( $\text{Н}\cdot\text{м}^3/\text{ч}$ ).

Таким образом, цель настоящего изобретения заключается в создании полноценной технологии, пригодной для крупномасштабных предприятий, с эффективной и рентабельной сепарацией больших объемов добычи сырьевого газа, обогащенного водородом, в частности, природного газа, обогащенного водородом, на ценные компоненты, содержащиеся в нем и, если необходимо, их поставки для дальнейшего передела после доведения до необходимой степени чистоты. Поскольку найденные природные источники природного газа, обогащенного водородом, находятся в слаборазвитых в промышленном отношении географических регионах (таких как Мали), комплексная технология в данном случае имеет преимущество, с сепарированием всех ценных компонентов, присутствующих в сырьевом газе, являясь эффективной, рентабельной и самодостаточной, насколько это возможно в промышленном масштабе, и с обеспечением поставки этих компонентов для дальнейшего использования или передела, либо в качестве источника энергии. Конечно, такая технология также имеет преимущество применения на обогащенном водородом сырьевом газе, получаемом на крупных промышленных предприятиях, особенно учитывая предпосылки возрастающего спроса на водород в качестве источника энергии в автомобилестроении и других отраслях промышленности.

Подробности об источнике содержащего водород природного газа в Мали, описанные на предшествующем уровне техники, приведены Принцхофером и соавторами в Международном журнале водородной энергетики (2018 г.), <https://doi.org/10.1016/j.ijhydgene.2018.08.193>.

Для решения данной задачи описана криогенная технология извлечения ценных компонентов, в частности, водорода, из обогащенного водородом сырьевого газа, предпочтительно

обогащенного водородом природного газа, при этом в первой сепарационной колонне удаляются углеводороды с двумя или более атомами углерода, метан удаляется во второй сепарационной колонне, а азот удаляется в третьей сепарационной колонне.

### **СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

В первом аспекте изобретение относится к криогенной технологии извлечения ценных компонентов, в частности, водорода, из обогащенного водородом сырьевого газа, предпочтительно обогащенного водородом природного газа, и включает в себя следующие этапы:

а) углеводороды с двумя и более атомами углерода удаляются в первой сепарационной колонне (Т1), в частности, ректификационной колонне,

б) метан удаляется во второй сепарационной колонне (Т2), в частности, ректификационной колонне, и

с) азот удаляется в третьей сепарационной колонне (Т3), в частности, ректификационной колонне,

при этом обогащенный водородом сырьевой газ, после опциональной предварительной очистки R, подается в сепарационные колонны Т1-Т3, согласно этапам а) - в), и сепарируется в сепарационных колоннах на жидкую фракцию - кубовой продукт, и газообразную фракцию - головной продукт.

Для целей настоящего изобретения сырьевой газ означает обогащенный водородом газ с объемным содержанием водорода 50 % или выше, получаемый на промышленных предприятиях или из природного источника природного газа, в котором содержатся ценные компоненты - водород, метан, углеводороды с двумя или более атомами углерода и азот, и который служит в качестве исходного газа для криогенной технологии, согласно изобретению.

Термин «исходная фракция» означает газ, поступающий в соответствующую сепарационную колонну, который проходит через соответствующую сепарационную колонну и по мере прохождения сепарируется по меньшей мере на 2 фракции - головную фракцию и кубовую фракцию.

По сути настоящего изобретения, природный газ означает газ, образующийся в результате естественных процессов, происходящих в поверхности или в недрах Земли. Обогащенный водородом природный газ происходит предпочтительно из месторождения природного газа.

Обогащенный водородом сырьевой газ, предпочтительно обогащенный водородом природный газ, имеет объемное содержание водорода от 50 до 99,9 %, предпочтительно от 70 до 99,9 % об. водорода, в частности, предпочтительно от 90 до 99,9 % об. водорода.

Кроме того, в составе сырьевого газа, в частности природного газа, в качестве дополнительных компонентов могут присутствовать азот, метан и благородные газы, в частности, гелий, неон и аргон, а также углеводороды с двумя и более атомами углерода. Также может содержаться диоксид углерода с более низкой концентрацией, в частности от 0 до 10 об. %, а монооксид углерода и сера могут присутствовать с объемной концентрацией от 0 до 0,5 %.

В других вариантах, обогащенный водородом сырьевой газ, в частности, обогащенный водородом природный газ, в качестве основных составляющих имеет объемное содержание водорода от 50 до 99,9 %, объемное содержание метана от 0,02 до 40 % и объемное содержание азота от 0,02 до 30 %, предпочтительное объемное содержание водорода составляет не менее 70 %, объемное содержание метана не более 20 % и объемное содержание азота не более 20 %, в частности, предпочтительное объемное содержание водорода составляет не менее 90 %, объемное содержание метана не более 10 % и объемное содержание азота не более 10 %.

В криогенной технологии, согласно изобретению, первая, вторая, третья, четвертая и пятая сепарационные колонны, как правило, представляют собой ректификационные колонны.

В криогенной технологии, согласно изобретению, холодоснабжение предпочтительно обеспечивается, по крайней мере частично, одним или несколькими холодильными циклами.

В технологии, согласно изобретению, охлаждение и по крайней мере частичное сжижение обогащенного водородом сырьевого газа, предпочтительно обогащенного водородом природного газа,

происходит в сепарационных колоннах, предпочтительно ректификационных колоннах, с использованием хладагента или смеси хладагентов, по меньшей мере в одном теплообменнике (E1).

В другом аспекте изобретения, сырьевой газ (B0), а именно обогащенный водородом сырьевой, в частности обогащенный водородом природный газ из месторождения природного газа, проходит предварительную очистку (R) с удалением одного или нескольких составляющих сырьевого газа, которые вымораживаются в криогенной части установки. Такие составляющие, в частности, отбираются из группы, состоящей из воды, диоксида углерода, сульфида водорода, меркаптанов и соединений ртути, в частности самой ртути или ее комбинаций. Данные компоненты могут быть удалены посредством адсорбции и/или адсорбционных технологий в рамках процесса предварительной очистки.

Как правило, скважины природного газа, в частности обогащенного водородом природного газа, содержат воду, которую необходимо удалять в процессе предварительной очистки, предварительной подготовки или сушки. В случае месторождений природного газа, которые уже имеют заведомо очень низкое содержание диоксида углерода, сульфида водорода, меркаптанов и/или соединений ртути, в частности самой ртути, – по крайней мере в частичных фракциях добычи, – или, возможно, вообще не содержат каких-либо из перечисленных компонентов, дополнительный этап предварительной очистки, в соответствующих обстоятельствах, может быть пропущен. Обогащенные водородом сырьевые газы, получаемые промышленным путем, содержащие такие же составляющие, проходят обработку соответствующим образом. В одном аспекте настоящего изобретения обогащенный водородом сырьевой газ из месторождения природного газа проходит предварительную очистку, при этом удаляется по крайней мере водная составляющая, путем предварительной очистки удаляются, предпочтительно, диоксид углерода, сульфид водорода, меркаптаны и/или соединения ртути, в частности сама ртуть.

Если в качестве сырьевого газа используется обогащенный водородом сырьевой газ, получаемый промышленным путем, не содержащий никакие из перечисленных выше компонентов, которые

должны удаляться предварительной очисткой, этап предварительной подготовки и/или сушки может быть пропущен.

По технологии согласно изобретению, сырьевой газ, в частности обогащенный водородом природный газ, как правило, предварительно сжат до проведения этапа предварительной очистки.

Согласно изобретению, ценные компоненты, содержащиеся в сырьевом газе, в частности водород, углеводороды с двумя или более атомами углерода, метан, азот, сепарируются от сырьевого газа или предварительно очищенного сырьевого газа в сепарационных колоннах T1-T3, предпочтительно ректификационных колоннах. Предпочтительно сжимать сырьевой газ давлением от 20 до 50 бар перед сжижением. В частности, в случае сравнительно ценного компонента водорода, желательно извлечение при высоком давлении, так как водород обычно подается на дальнейшие этапы, например сжатие.

Сырьевой газ (B1), обогащенный водородом, в частности природный газ, обогащенный водородом, который может быть предварительно осушен и/или предварительно очищен, и может находиться под более высоким давлением, подается в первую сепарационную колонну (T1), предпочтительно ректификационную колонну, после охлаждения и, возможно, частичной конденсации в теплообменнике E1, по линии, на которой может быть дополнительно установлен терморегулирующий клапан, и сепарируется в этой колонне на жидкую и газообразную фракции. Как правило, в соответствующих сепарационных колоннах, жидкая фаза называется кубовым продуктом, а газообразная фаза называется головным продуктом.

Согласно технологии изобретения, кубовой продукт из первой сепарационной колонны T1, предпочтительно ректификационной колонны, в частности углеводороды C2, C3 и высшие углеводороды, разделяется на фракции при дополнительном фракционировании, то есть в четвертой сепарационной колонне T4, предпочтительно ректификационной колонне, на газообразный этан (B3) и СУГ (B2). Кубовой продукт сепарационной колонны T1 изначально может служить в качестве хладагента в E1 и, возможно, после

дросселирования, может быть подан в двух фазах в сепарационную колонну T4.

В качестве опции, в другом аспекте изобретения, часть потока обогащенного водородом сырьевого газа, после опциональной предварительной очистки R (B1), может быть направлена непосредственно в нижнюю часть сепарационной колонны T1, минуя теплообменник E1. В результате ребойлер сепарационной колонны T1, по крайней мере частично, разгружается.

В верхней части сепарационной колонны T1, предпочтительно ректификационной колонны, извлекается фракция, содержащая по крайней мере метан, азот и водород (головной продукт). Далее эта фракция охлаждается в теплообменнике E1, а затем подается во вторую сепарационную колонну T2, предпочтительно ректификационную колонну, по линии, которая дополнительно может быть оснащена терморегулирующим вентилем.

В качестве опции, в другом аспекте изобретения, часть потока головного продукта из сепарационной колонны T1 может быть направлена непосредственно в нижнюю часть сепарационной колонны T2, минуя теплообменник E1. Таким образом ребойлер сепарационной колонны T2, по крайней мере частично, разгружается (не показано на Фиг. 1).

Согласно изобретению, головной конденсатор охлаждается посредством теплообменника E1 первой сепарационной колонны T1, предпочтительно ректификационной колонны, за счет хладагента или смеси хладагентов или части потока хладагента или смеси хладагентов.

Головные конденсаторы всех сепарационных колонн, предпочтительно ректификационных колонн, могут быть либо пластинчато-ребристыми теплообменниками, предпочтительно многопоточными пластинчато-ребристыми теплообменниками, спирально навитыми теплообменниками, предпочтительно многопоточными спирально навитыми теплообменниками, теплообменниками ТЕМА (Ассоциации изготовителей трубчатых теплообменников), ряда из спирально навитых теплообменников и/или пластинчато-ребристых теплообменников, соединенных последовательно и расположенных внутри или над соответствующей

сепарационной колонной T, предпочтительно ректификационной колонны T, при этом расположение над ректификационной колонной позволяет отказаться от насоса для орошения ректификационной колонны.

За счет перемены высоты колонны и холодоснабжения можно удерживать примеси в соответствующих головных продуктах в узких пределах. Например, содержание этана во фракции, извлеченной из верхней части в сепарационной колонне T1, может быть задано почти произвольно, а именно приблизительно от 10 м.д. V до нескольких % об., предпочтительно менее 2 % об., в частности, предпочтительно менее 1 % об. Содержание метана в кубовом продукте сепарационной колонны T1 может регулироваться почти произвольно, а именно приблизительно от 1 м.д. до нескольких % об., предпочтительно менее 2 % об., в частности, предпочтительно менее 1 % об.

Ценные компоненты, сепарированные в верхней части первой сепарационной колонны T1, предпочтительно ректификационной колонны, в составе по меньшей мере одного или нескольких ценных компонентов из группы, состоящей из метана, азота и водорода, после дальнейшего охлаждения в теплообменнике E1, подаются в сепарационную колонну T2, предпочтительно ректификационную колонну, по линии, на которой может быть дополнительно установлен терморегулирующий вентиль, и сепарируются в T2 на жидкую и газообразную фракции.

В качестве опции, в другом аспекте изобретения, часть потока головного продукта из сепарационной колонны T2 может быть направлена непосредственно в нижнюю часть сепарационной колонны T3, минуя теплообменник E1. Таким образом ребойлер сепарационной колонны T3, по крайней мере частично, разгружается (не показано на Фиг. 1).

Согласно изобретению, головной конденсатор E1 второй сепарационной колонны T2, предпочтительно ректификационной колонны, охлаждается за счет хладагента или смеси хладагентов или части потока хладагента или смеси хладагентов.

Кубовой продукт, обогащенный метаном, из второй сепарационной колонны T2, предпочтительно ректификационной

колонны, либо подогревается в теплообменнике (E1), сжимается и извлекается в качестве газа метана (B4), либо дальше охлаждается посредством теплообменника (E1), расширяется и извлекается в виде СПГ.

Ценные компоненты, сепарированные в верхней части первой сепарационной колонны T2, предпочтительно ректификационной колонны, в составе по меньшей мере одного или нескольких ценных компонентов из группы, состоящей из азота, гелия и водорода, после дальнейшего охлаждения, подаются в третью сепарационную колонну T3, предпочтительно ректификационную колонну, по линии, на которой может быть дополнительно установлен терморегулирующий вентиль, и сепарируются в этой колонне на жидкую и газообразную фракции.

Часть кубового продукта, обогащенного азотом, сепарационной колонны T3 может быть расширена, подогрета в теплообменнике (E1) и подана в холодильный цикл E1 в качестве хладагента или составляющей хладагента. Обогащенный азотом кубовой продукт также может быть подогрет без расширения в E1 и далее использоваться в качестве азота высокого давления (B5).

Как вариант, кубовой продукт сепарационной колонны T3 (жидкий азот высокого давления) может быть расширен и служить в качестве хладагента первого этапа для сжижения водорода или гелия.

Если в сырьевом газе присутствует монооксид углерода, он обогащается в кубовом продукте, обогащенном азотом, третьей сепарационной колонны T3, предпочтительно ректификационной колонны, и, предпочтительно, может быть конвертирован в диоксид углерода на теплой стороне процесса за счет добавления кислорода в дополнительной технологической установке. В качестве ценного продукта извлекается азот с небольшим количеством диоксида углерода, который может быть использован самостоятельно и/или направлен на дополнительный передел.

В технологии согласно изобретению, гелий, который может содержаться в обогащенном водородом головном продукте третьей сепарационной колонны T3, предпочтительно ректификационной колонны, сепарируется на два компонента – гелий и водород, после

дальнейшего охлаждения в пятой сепарационной колонне, в частности колонне сепарации водорода (Т5), предпочтительно ректификационной колонне, расщепляется на два компонента – гелий и водород, путем ректификации, или по меньшей мере одноступенчатым сбросом давления, освобождается от остаточных примесей по отдельности, на криогенных стандартных установках сжижения, если необходимо, сжимается и подается в хранилище, предпочтительно в специальные резервуары с вакуумной изоляцией.

Согласно изобретенной технологии, головной продукт, обогащенный водородом, третьей сепарационной колонны Т3, предпочтительно ректификационной колонны, подогревается (В6) в теплообменнике (Е1), сжимается и подается в трубопровод. Как вариант, головной продукт может освобождаться от остаточных примесей в стандартной установке по сжижению водорода, сжиматься и подаваться в хранилище, предпочтительно в специальные резервуары с вакуумной изоляцией.

На дальнейших этапах процесса согласно изобретению, водородный головной продукт из сепарационной колонны Т3, предпочтительно ректификационной колонны, может сначала быть очищен посредством адсорбции в специальной установке согласно уровню техники, а затем сжижен и отправлен в хранилище, предпочтительно в специальные резервуары с вакуумной изоляцией.

В зависимости от количества этапов в соответствующих сепарационных колоннах, в частности ректификационных колоннах, и подачи холода/тепла, регулируется степень чистоты соответствующих продуктов. В технологии согласно изобретению, обогащенный метаном кубовой продукт сепарационной колонны Т2, обогащенный водородом головной продукт и обогащенный азотом кубовой продукт сепарационной колонны Т3, а также обогащенный этаном головной продукт сепарационной колонны Т4, извлекаются в зависимости от холодоснабжения в Е1 в качестве продукта СУГ (В2) или этанового продукта (В3), или метанового продукта (В4) или азотного продукта (В5), или водородного продукта (В6), в качестве ценных продуктов со своей степенью чистоты, а затем поставляются на другие этапы передела или для нужд/целей использования. Продукты сепарационной колонны Т5, т. е. кубовой

продукт водорода или головной продукт гелия, также регулируются по своей степени чистоты в сепарационной колонне Т5. Головной продукт гелия сначала очищается посредством адсорбции, затем сжимается и подается на хранение, предпочтительно в специальные резервуары с вакуумной изоляцией. Кубовой продукт водорода очищается посредством адсорбции и подается на хранение, предпочтительно в специальные резервуары с вакуумной изоляцией.

В предпочтительном аспекте изобретения, конденсаторы сепарационных колонн, предпочтительно ректификационные колонны, Т1-Т4 и ребойлеры Т1-Т3, соединяются с Е1 или встраиваются в Е1.

По меньшей мере одна теплообменная установка Е1, используемая в технологии согласно изобретению, имеет конструкцию многопоточного пластинчато-ребристого теплообменника или спирально навитого теплообменника, в частности в виде ряда спирально навитых теплообменников и/или пластинчато-ребристых теплообменников, подключенных последовательно, предпочтительно в многоступенчатой секции согласно температурному профилю технологии сепарации, чтобы обеспечить эксергетически благоприятные перепады температуры на всем протяжении охлаждения, и с предпочтительно многократным параллельным соединением – в зависимости от мощности установки.

Холодоснабжение сепарационного процесса сепарационных колонн, предпочтительно ректификационных колонн (Т1-Т4) согласно технологии изобретения, обеспечивается либо:

а) за счет детандерного цикла азота с по меньшей мере одним компрессором детандера ( $X_i-C_i$ ), при этом компрессоры  $C_i$  служат последними ступенями цикла сжатия. Азот, предпочтительно, может быть подан в качестве компонента хладагента из азотного продукта (В5), как вариант – из кубового продукта Т3, либо

б) посредством детандерного цикла с азотом и метаном в качестве компонентов, по аналогии с пп. а), при этом компрессор детандера Х2-С2 также может быть заменен на терморегулирующий вентиль Джоуля-Томсона. В этом случае метан также может быть подан в качестве компонента хладагента из метанового продукта (В4), как вариант – из кубового продукта Т2, либо

в) через смешанный холодильный цикл, включающий по меньшей

мере два компонента, отобранных из группы, состоящей из азота, метана, этана, пропана, и-бутана, н-бутана, и-пентана, н-пентана, гексана и гептана, которые, предпочтительно, отобраны с соблюдением оптимизации процесса для минимальных потерь эксергии в E1, либо

г) через последовательное расположение выбранных холодильных циклов с а) по в) с соблюдением оптимизации процесса для минимальных потерь эксергии в E1.

Криогенная технология согласно изобретению для извлечения водорода, углеводородов с двумя или более углеводородами, метана и азота из обогащенного водородом сырьевого газа, в частности, обогащенного водородом природного газа, и ее преимущественные варианты дальнейшей реализации, будут более подробно объяснены далее на примере варианта реализации, представленного на фигурах.

Примеры состава источников обогащенного водородом природного газа, для которых применяется криогенная технология согласно изобретению, представлены в Таблицах 1 и 2 в виде Фигур 2 и 3.

### ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

На Фигуре 1 схематически показан криогенный процесс согласно изобретению. Опциональные этапы дальнейшего передела выделены пунктирными линиями. Используются следующие условные обозначения и сокращения:

Процесс:

- 1 Линия в установку предварительной очистки R
- 2 Линия из установки предварительной очистки в теплообменник E1
- 3 Линия из теплообменника E1 в сепарационную колонну T1
- 4 Линия из верхней части сепарационной колонны T1 в теплообменник E1
- 5 Линия из теплообменника E1 в сепарационную колонну T2

- 6 Линия из нижней части сепарационной колонны T1 в теплообменник E1
- 7 Линия из нижней части сепарационной колонны T2 в теплообменник E1
- 8 Линия из нижней части сепарационной колонны T2 в теплообменник E1 и далее в резервуар хранения S
- 9 Линия из верхней части сепарационной колонны T2 в теплообменник E1
- 10 Линия из теплообменника E1 в сепарационную колонну T3
- 11 Линия из верхней части сепарационной колонны T3 в теплообменник E1
- 12 Линия из нижней части сепарационной колонны T3 в теплообменник E1
- 13 Линия из линии 11 в сепарационную колонну T5
- 14 Направление линии 12 через E1
- 15 Линия из линии 14 на конверсию CO
- 16 Линия из нижней части сепарационной колонны T1 после теплообменника E1 в сепарационную колонну T4

Контур охлаждения:

- 21 Линия из теплообменника E1 на циклическое сжатие
- 22 Линия из циклического компрессора в теплообменник E1
- 23 Линия из теплообменника E1 к детандеру X1
- 24 Линия из детандера X1 к теплообменнику E1
- 25 Линия из теплообменника E1 к детандеру X2
- 26 Линия из детандера X2 к теплообменнику E1
- 27 Линия из линии 12 к потоку хладагента низкого давления в теплообменнике E1

Прочее:

- |    |                         |
|----|-------------------------|
| R  | Предварительная очистка |
| S  | Резервуар хранения      |
| E1 | Теплообменник           |

T1	Сепарационная колонна 1
T2	Сепарационная колонна 2
T3	Сепарационная колонна 3
T4	Сепарационная колонна 4
T5	Сепарационная колонна 5
$X_i$	Компрессор детандера
$C_i$	
a - h	Сбросной клапан
$V_1$	Точка равновесия
$V_8$	
R	Предварительная очистка
S	Резервуар хранения
СПГ	Сжиженный природный газ
СУГ	Сжиженный углеводородный газ
$H_2$	Жидкий водород
Liq.	
C1	Метан
C2	Этан
ВД	Высокое давление
LIN	Жидкий азот

Ниже, на Фигуре 1, более подробно объяснена криогенная технология для извлечения водорода, углеводородов с двумя или более углеводородами, метана и азота из обогащенного водородом природного газа.

Эта криогенная технология реализуется посредством ректификационных колонн. Сырьевая фракция, содержащая по меньшей мере метан, азот и водород, подается по линии 1 в установку предварительной очистки R, если требуется очистка. При низких давлениях подачи, сырьевая фракция предварительно сжимается давлением от 20 до 50 бар, если необходимо. Далее, если присутствуют вода, диоксид углерода и соединения ртути, в

частности сама ртуть, обычно производится удаление диоксида углерода и ртути, а также осушение. При наличии серных компонентов они также удаляются посредством предварительной очистки.

Сырьевая фракция, которая может быть предварительно подготовлена указанным способом, затем подается по линии 2 в теплообменник E1, где охлаждается и частично конденсируется. Теплообменник E1 обычно имеет конструкцию пластинчато-ребристого теплообменника или спирально навитого теплообменника. При наличии достаточно крупных мощностей, несколько теплообменников располагаются параллельно и/или последовательно, если необходимо. Охлаждение и сжижение сырьевой фракции происходит при по меньшей мере одном холодильном цикле любой конструкции, как схематически показано на Фигуре в виде секций трубопроводов 21-27, что более подробно будет раскрыто ниже. Этот холодильный цикл предпочтительно реализовать в виде детандера или смешанного холодильного цикла.

Охлажденная и, возможно, частично сконденсированная сырьевая фракция подается в ректификационную колонну T1 (сепарационную колонну этана) по линии 3, в которой также можно установить терморегулирующий вентиль а, и сепарируется на жидкую и газообразную фракции в этой колонне.

Если обогащенный водородом сырьевой газ, в частности обогащенный водородом природный газ (B1) содержит тяжелые углеводороды, они могут быть отправлены вместе с обогащенным этаном кубовым продуктом из ректификационной колонны T1 по линии 6 в теплообменник E1, подогреты, а затем отправлены по линии 16, в которой может быть установлен клапан сброса давления е, в ректификационную колонну T4 (сепарационную колонну пропана) и сепарированы на этановый продукт в виде верхнего продукта ректификационной колонны T4 (B3) и на СУГ (B2) в виде кубового продукта ректификационной колонны T4. Как вариант, линия 6 может напрямую соединяться с линией 16, минуя теплообменник E1.

Часть сырьевой фракции также может быть направлена непосредственно в ректификационную колонну T1 в качестве

отпарного газа, минуя теплообменник E1, чтобы по крайней мере частично разгрузить ребойлер.

В верхней части ректификационной колонны T1, метан и азот, а также более легкие компоненты, в частности водородсодержащая фракция, извлекаются по линии 4. Эта фракция далее охлаждается хладагентом в теплообменнике E1, а затем подается в ректификационную колонну T2 (сепарационную колонну метана) по линии 5, в которой также можно установить терморегулирующий вентиль b, и сепарируется на жидкую и газообразную фракции в этой колонне.

Обогащенная метаном жидкая фракция с объемным содержанием азота, как правило, менее 3%, извлекается из нижней части ректификационной колонны T2 по линии 7, подогревается в теплообменнике E1 и подается для дальнейшего использования в качестве метанового продукта (B4). Как вариант, обогащенная метаном фракция может быть переохлаждена ниже точки конденсации хладагентом или смесью хладагентов холодильного цикла в E1 и отправлена по линии 8 в резервуар хранения S в виде продукта СПГ после расширения в клапане f.

Возвратный газ из резервуара хранения S может быть сжат за одну или большее число ступеней, если необходимо, и отгружен за границы установки. Как вариант, возвратный газ из резервуара также может быть подан в систему топливного газа.

В верхней части ректификационной колонны T2, азот и более легкие компоненты, в частности, водородсодержащая фракция, извлекаются по линии 9. Эта фракция далее охлаждается хладагентом в теплообменнике E1, а затем подается в ректификационную колонну T3 (сепарационную колонну азота) по линии 10, в которой также можно установить терморегулирующий вентиль c, и сепарируется на жидкую и газообразную фракции в этой колонне.

Обогащенный азотом кубовой продукт T3 может либо быть подогрет в E1 по линии 12, а затем направиться в линию 14 и использоваться повторно в качестве азотного продукта (B5), либо по меньшей мере часть потока из линии 12 может быть расширена до давления холодильного цикла в дроссельном клапане и использована

в цикле в качестве хладагента или по меньшей мере в составе хладагента.

Обогащенный азотом кубовой продукт ТЗ также может быть подан на установку сжижения водорода и установку сжижения гелия по линии 12, расширен и использован там в качестве хладагента.

Обогащенный водородом головной продукт ТЗ подается по линии 11 в теплообменник Е1, где нагревается и может быть в дальнейшем использован в качестве водородного продукта (В6). Водородный продукт можно либо сжать и подать в трубопровод, либо, возможно после сжатия, направить в стандартную установку сжижения водорода.

Если обогащенный водородом головной продукт ТЗ содержит благородные газы, такие как гелий, головной продукт ТЗ, после дальнейшего охлаждения, может быть направлен по линии 13, возможно через терморегулирующий вентиль d, на дополнительную сепарационную колонну Т5 (сепарационную колонну водорода), как вариант, в один или большее число сепараторов, для сепарации гелия и каких-либо других благородных газов, присутствующих в водородном сырье. Следовательно, головной продукт Т5 можно подать в установку сжижения благородных газов (В8), предпочтительно установку сжижения гелия, а кубовой продукт Т5 может быть направлен на дальнейший передел в жидкий водород (В7). Полученные жидкие продукты хранятся в специальных резервуарах с вакуумной изоляцией.

Согласно изобретению, технология обеспечивается холодом от хладагента или смеси хладагентов, а также нагреванием продуктов в Е1. На фигуре показан пример детандерного цикла азота; как вариант, также оптимальными могут быть детандерный цикл азота-метана или смешанный холодильный цикл. Также могут применяться несколько идентичных или различных холодильных циклов.

На теплой стороне Е1, поток хладагента низкого давления подается на одноступенчатое или многоступенчатое сжатие по линии 21, конечное давление детандерного цикла устанавливается с помощью компрессоров, соединенных с детандером (детандерами). Поток цикла высокого давления охлаждается воздухом или водой, а затем предварительно охлаждается по линии 22 в Е1. При

определенной температуре, заданной путем оптимизации процесса, частичный поток (линия 23) извлекается и расширяется в детандере X1 для обеспечения охлаждения в E1 (24). Основной поток высокого давления дополнительно охлаждается в E1 (25) и окончательно расширяется в X2 (26), подогревается в E1, смешивается с потоком на X1, дополнительно подогревается в E1 и подается в контур сжатия 21. Азотный компонент хладагента, предпочтительно, может быть добавлен в холодную часть цикла 27, но также после подогрева азота высокого давления (B5).

Вместо детандерного цикла чистого азота может быть использован детандерный цикл азота-метана, при котором метановую часть хладагента, предпочтительно, получают из метанового продукта (B4) или кубового продукта T2. В этом цикле второй компрессор детандера X2-C2, возможно, может быть пропущен и заменен дроссельным клапаном g.

Теплообменники, которые обеспечивают верхнее охлаждение для различных ректификационных колонн (T1, T2, T3, T4), могут быть представлены либо в виде пластинчато-ребристых теплообменников, спирально навитых теплообменников, либо теплообменников ТЕМА, и расположены внутри или над соответствующими ректификационными колоннами, при этом расположение над ректификационными колоннами делает ненужным насос для орошения ректификационной колонны. За счет перемены высоты колонны и холодоснабжения можно удерживать примеси в соответствующих головных продуктах в узких пределах, например, содержание метана во фракции, извлекаемой по линии 9, можно задавать почти произвольно, а именно приблизительно от 1 м.д. до нескольких [% об., предпочтительно менее 2 % об., в частности, предпочтительно менее 1 % об.

Технология согласно изобретению для извлечения ценных компонентов из обогащенного водородом сырьевого газа, в частности обогащенного водородом природного газа, может использоваться преимущественно при объемном содержании водорода 50 % и выше. Пока водородный продукт и метановый продукт не будут сжижены, даже сравнительно высокое содержание азота и метана в сырьевой фракции имеет лишь вспомогательный эффект для общей потребности в энергии согласно технологии в изобретении,

так как часть холода снимается нагреванием продуктов водорода, азота и метана в E1.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Криогенный способ извлечения ценных компонентов, в частности, водорода, из обогащенного водородом природного газа, включает в себя следующие этапы:

- а) углеводороды, содержащие один или более атомов углерода, сепарируются в первой ректификационной колонне (Т1),
- б) метан сепарируется во второй ректификационной колонне (Т2), и
- в) азот сепарируется в третьей ректификационной колонне (Т3),

при этом обогащенный водородом природный газ, после опциональной предварительной очистки R, подается в ректификационные колонны Т1-Т3, согласно этапам а) - в), и сепарируется в ректификационных колоннах на жидкую фракцию - кубовой продукт, и газообразную фракцию - головной продукт.

2. Способ по п. 1 формулы, отличающаяся тем, что охлаждение и по крайней мере частичное сжижение обогащенного водородом природного газа, в ректификационных колоннах с использованием хладагента или смеси хладагентов происходит по меньшей мере в одном теплообменнике (Е1).

3. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что природный газ имеет объемное содержание водорода от 50 до 99,9 %, объемное содержание метана от 0,02 до 40 % и объемное содержание азота от 0,02 до 30 %.

4. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что обогащенный метаном кубовой продукт ректификационной колонны Т2 либо извлекается в виде метанового продукта (В4), либо дополнительно охлаждается посредством теплообменника (Е1) и извлекается в виде СПГ.

5. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что обогащенный азотом кубовой продукт из ректификационной колонны Т3 расширяется и подается в холодильный цикл в качестве хладагента, либо в качестве компонента хладагента.

6. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что часть потока обогащенного водородом газа, после опциональной предварительной очистки R (В1), подается в нижнюю

часть ректификационной колонны Т1 и/или часть потока головного продукта ректификационной колонны Т1 подается в нижнюю часть ректификационной колонны Т2 и/или часть потока головного продукта ректификационной колонны Т2 подается в нижнюю часть ректификационной колонны Т3.

7. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что гелий, возможно, содержащийся в обогащенном водородом головном продукте ректификационной колонны Т3, после дополнительного охлаждения в ректификационной колонне водорода (Т5), расщепляется на два компонента – гелий и водород путем ректификации или по меньшей мере одноступенчатого сброса давления, по отдельности освобождается от остаточных примесей в криогенных стандартных установках сжижения, затем по меньшей мере гелиевый продукт сжижается, а затем гелий и водород хранятся по отдельности.

8. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что обогащенный водородом головной продукт из ректификационной колонны Т3 подогревается (В6) в Е1 и освобождается от остаточных примесей в стандартной установке сжижения водорода, а затем сжижается и подается в хранилище.

9. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что головной продукт водорода ректификационной колонны Т3, либо

а) дополнительно подогревается и сжимается, подается в трубопровод, включая какие-либо компоненты инертного газа, которые могут присутствовать, либо

б) очищается в специальной установке посредством адсорбции, затем сжижается и подается в хранилище; в частности, для этой цели давление потока ректификационной колонны Т3, получаемого из кубового продукта, может быть сброшено и служить в качестве хладагента первой ступени для данного сжижения водорода.

10. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что обогащенный монооксид углерода в обогащенном азотом кубовом продукте ректификационной колонны Т3 удаляется,

предпочтительно на теплой стороне процесса, в дополнительной технологической установке или конвертируется в диоксид углерода.

11. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что обогащенный метаном кубовой продукт ректификационной колонны T2, обогащенный водородом головной продукт и обогащенный азотом кубовой продукт ректификационной колонны T3, и обогащенный этаном головной продукт ректификационной колонны T4, могут регулироваться по степени чистоты в виде продукта СУГ (B2) или этанового продукта (B3) или метанового продукта (B4) или азотного продукта (B5) или водородного продукта (B6) в качестве ценных продуктов в зависимости от холодоснабжения в E1.

12. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что конденсаторы ректификационных колонн T1-T4 и ребойлеры ректификационных колонн T1-T3 подключаются к E1 или встраиваются в E1.

13. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что теплообменная установка E1 имеет конструкцию по меньшей мере одного многопоточного пластинчато-ребристого теплообменника и/или по меньшей мере одного спирального навитого теплообменника.

14. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что холодоснабжение процессов сепарирования в ректификационных колоннах T1-T4 обеспечивается

а) за счет детандерного цикла азота с по меньшей мере одним компрессором детандера (X<sub>i</sub>-C<sub>i</sub>), компрессоры C<sub>i</sub> служат последними ступенями цикла сжатия, или

б) посредством детандерного холодильного цикла с азотом и метаном в качестве компонентов, проводимого по аналогии с пп.

а), при этом компрессор детандера X<sub>2</sub>-C<sub>2</sub> также может быть заменен на терморегулирующий вентиль Джоуля-Томсона, или

в) через смешанный холодильный цикл, включающий по меньшей мере два компонента, отобранных из группы, состоящей из азота, метана, этана, пропана, и-бутана, н-бутана, и-пентана, н-пентана, гексана и гептана, или

г) через последовательное расположение выбранных холодильных циклов с а) по в) с соблюдением оптимизации процесса для минимальных потерь эксергии.



**Таблица 1**

	Сырьевой газ		Поток	Состав	Состав	Состав	Состав	Состав
			Нм <sup>3</sup> /ч	% об.	% об.	% об.	% об.	% об.
		<0>	<1>	<2>	<3>	<4>	<5>	<6>
Компонент	Диапазон	Пример 1	Сырье 1	СУГ 1	С2 продукт 1	С1 продукт 1	Н2 продукт 1	Н2 продукт 1
H <sub>2</sub> , % об.	50–99,9	98	983350	0,0000	0,0000	0,0000	0,0933	99,9447
He, % об.	0,02–0,2	0,1	500	0,0000	0,0000	0,0000	0,0933	0,0503
Ne, м.д. V	0,1–1	0,1	0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ar, м.д. V	10–1000	500	500	0,0000	0,0353	0,0099	8,3955	0,0050
N <sub>2</sub> , % об.	0,02–30	0,5	5000	0,0000	0,3526	0,9894	91,3993	0,0000
CH <sub>4</sub> , % об.	0,02–40	1	10000	0,0000	1,0578	98,8969	0,0187	0,0000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , % об.	0,01–10	0,025	250	2,7778	81,1001	0,0989	0,0000	0,0000
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , % об.	0–2	0,025	250	68,0556	1,7630	0,0000	0,0000	0,0000
i+n C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , % об.	0–0,2	0	0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Neo C <sub>5</sub> , м.д. V	0–1	0	0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
C <sub>5</sub> +, м.д. V	0–1000	0	100	27,7778	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO, % об.	0–0,5	0	0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Co <sub>2</sub> , % об.	0–10	0,2	50	1,3889	15,6911	0,0049	0,0000	0,0000
H <sub>2</sub> S, % об.	0–0,5	0	0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H <sub>2</sub> O	насыщенный	насыщенный	0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Сумма			1000000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
Давление, бар (абс.)		33	32	15	30	28	26	24

**Фиг. 2**

**Таблица 2**

	Сырьевой газ		Поток	Состав	Состав	Состав	Состав	Состав
			Нм <sup>3</sup> /ч	% об.	% об.	% об.	% об.	% об.
		<0>	<1>	<2>	<3>	<4>	<5>	<6>
Компонент	Диапазон	Пример 2	Сырье 2	СУГ 2	С2 продукт 2	С1 продукт 2	Н2 продукт 2	Н2 продукт 2
H <sub>2</sub> , % об.	50–99,9	70	700000,0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0099	99,9146
He, % об.	0,02–0,2	0,05	500,0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0050	0,0707
Ne, м.д. V	0,1–1	1	1,0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0010	0,0000
Ar, м.д. V	10–1000	800	800,0	0,0000	0,0047	0,0496	0,6932	0,0070
N <sub>2</sub> , % об.	0,02–30	10	100000,0	0,0000	0,4682	0,4956	98,3863	0,0071
CH <sub>4</sub> , % об.	0,02–40	10	100000,0	0,0158	0,9364	98,8249	0,0980	0,0000
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , % об.	0,01–10	2,15	21500,0	0,7888	98,3238	0,4262	0,0198	0,0000
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , % об.	0–2	0,5	5000,0	78,0880	0,2107	0,0050	0,0000	0,0000
i+n C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , % об.	0–0,2	0,1	1000,0	15,7754	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Neo C <sub>5</sub> , м.д. V	0–1	1	1,0	0,0158	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
C <sub>5</sub> +, м.д. V	0–1000	300	300,0	4,7326	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO, % об.	0–0,5	0,1	1000,0	0,0158	0,0000	0,1982	0,7873	0,0006
Co <sub>2</sub> , % об.	0–10	7	47,0	0,5521	0,0562	0,0005	-0,0005	0,0000
H <sub>2</sub> S, % об.	0–0,5	0,1	1,0	0,0158	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H <sub>2</sub> O	насыщенный	насыщенный	0,0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Сумма			930150	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
Давление, бар (абс.)		33	32	15	30	28	26	24

**Фиг. 3**