

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046288**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.02.22

(21) Номер заявки
202390402

(22) Дата подачи заявки
2021.08.16

(51) Int. Cl. **C01B 3/38** (2006.01)
C01B 3/48 (2006.01)
C01B 3/52 (2006.01)

(54) **НИЗКОУГЛЕРОДНОЕ ВОДОРОДНОЕ ТОПЛИВО**

(31) **202011035430; PA 2020 01155**

(32) **2020.08.17; 2020.10.08**

(33) **IN; DK**

(43) **2023.06.09**

(86) **PCT/EP2021/072731**

(87) **WO 2022/038090 2022.02.24**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ТОПСЕЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
**Кристенсен Стеффен Спангсберг
(DK), Сахан Арунабх (IN), Аасберг-
Петерсен Ким (DK)**

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(56) **US-A1-2015056112
US-A1-2020055738
EP-A1-3583997
US-A1-2019039886**

(57) Изобретение касается установки и способа получения газа с высоким содержанием водорода, при этом указанный способ включает следующие этапы: риформинг углеводородного сырья в установке автотермического риформинга с получением синтез-газа; конверсию указанного синтез-газа с применением разновидности конверсии, включающей этап высокотемпературной конверсии; удаление CO₂ в секции удаления CO₂ посредством промывки амином с образованием потока с высоким содержанием водорода, часть которого используют в качестве низкоуглеродистого водородного топлива, а также газ с высоким содержанием CO₂ и поток мгновенно испаряющегося газа высокого давления. Поток мгновенно испаряющегося газа высокого давления предпочтительно подают в установку и способ для дальнейшего повышения эффективности улавливания углерода.

B1

046288

046288

B1

Область изобретения

Настоящее изобретение относится к безуглероживанию углеводородных газов, таких как природный газ. В частности, настоящее изобретение относится к установке и способу получения водорода из углеводородного сырья, причем установка и способ включают один или более пламенных нагревателей для предварительного нагревания углеводородного сырья, риформинга, конверсии и удаления CO_2 . В частности, настоящее изобретение относится к установке и способу производства водорода из углеводородного сырья, в которых углеводородное сырье подвергают риформингу в используемом, при необходимости, реакторе предварительного риформинга и в реакторе автотермического риформинга (АТР) с получением синтез-газа, после чего осуществляют этап конверсии синтез-газа в секции реакции конверсии водяного газа для обогащения синтез-газа водородом, после чего осуществляют этап удаления диоксида углерода из газа, прошедшего этап конверсии, в результате чего получают поток с высоким содержанием CO_2 и поток с высоким содержанием H_2 , а также поток мгновенно испаряющегося газа высокого давления, и при этом, по меньшей мере, часть потока с высоким содержанием H_2 используют в качестве низкоуглеродного водородного топлива, по меньшей мере, для одного или более пламенных нагревателей. Таким образом, поток мгновенно испаряющегося газа высокого давления предпочтительно подают в установку и способ, например, объединяя его с обогащенным водородом потоком. Таким образом, установка и способ обеспечивают получение данного низкоуглеродного водородного топлива и использование мгновенно испаряющегося газа высокого давления для получения безуглеродного или низкоуглеродного заменителя углеводородных газов, такого как природный газ, в качестве топливного газа в установке и/или способе.

Уровень техники

При производстве водорода стандартный способ включает паровой риформинг природного газа для получения синтез-газа (синтетического газа), конверсию водяного синтез-газа для увеличения содержания водорода, удаление CO_2 из синтез-газа и, наконец, очистку водорода обычно в установке короткоциклового адсорбции под давлением (установка КЦА), в результате чего образуется водородный продукт и отходящий газ КЦА.

В данном контексте производства водорода большую часть водорода сегодня используют в качестве сырья для производства, например, аммиака или на нефтеперерабатывающих заводах в составе используемых там этапов гидроочистки.

Другие углеводородные газы, такие как биогаз, содержащий в основном метан и получаемый путем ферментации органических материалов, часто используют в качестве топлива, заменяющего природный газ.

US 2013/0127163 A1 описывает способ и установку (систему) для производства и использования безуглеродного топлива при производстве электроэнергии. Установка содержит блок (2) производства синтез-газа, использующий пар (3) из блока (24) выработки пара, установку конверсии водяного газа (6), блок (7) удаления кислотных газов для удаления потока (8) отходящего газа двуокиси углерода и поток (11) безуглеродного топлива. Последний поток разделяют на первый поток (12) безуглеродного топлива для использования в газотурбинном генераторе (13) и второй поток (23) безуглеродного топлива для использования в парогенераторе (24). По желанию может использоваться топливный поток (34) из системы (7) удаления кислотных газов, который также может подаваться в парогенератор (24).

US 2020055738 A1 описывает способ и установку для синтеза аммиака из исходного природного газа, установку, включающую предварительный риформер (ПРЕ), установку автотермического риформинга (АТР), секцию конверсии (СК), секцию удаления CO_2 (COR) в блоке промывки амином для получения потока с высоким содержанием CO_2 и потока с высоким содержанием 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, богатого водородом.

Было бы желательно разработать простой и более недорогой способ и установку для преобразования углеводородного газа в качестве энергоносителя и, таким образом, в качестве топлива в низкоуглеродное топливо.

Было бы желательно использовать существенную часть водорода, полученного на установке по производству водорода, в качестве безуглеродного топлива для применения на установке вместо использования в качестве топлива углеводородного газа, такого как природный газ.

Было бы желательно уменьшить выбросы CO_2 , связанные с использованием в качестве топлива углеводородных газов, таких как природный газ.

Также было бы желательно снизить затраты на улавливание углерода из углеводородного газа, такого как технический газ, содержащий значительное количество углеводородов, биогаз или природный газ.

Краткое изложение сущности изобретения

Соответственно, в первом аспекте изобретением предоставляется установка для получения потока с большим содержанием H_2 из углеводородного сырья, при этом указанная установка содержит:

автотермический риформер (АТР), при этом указанный АТР выполнен с возможностью получения углеводородного сырья и его конверсии в поток синтез-газа;

секцию конверсии, при этом указанная секция конверсии содержит одну или более установок конверсии водяного газа (КВГ), при этом указанные одна или более установок КВГ выполнены с возможностью получения потока синтез-газа из АТР и его конверсии на одном или более этапах КВГ, в результате чего получают поток синтез-газа, прошедшего этап конверсии;

секцию удаления CO_2 , выполненную с возможностью получения потока синтез-газа, прошедшего этап конверсии, из указанной секции конверсии и сепарации потока с высоким содержанием CO_2 из указанного потока синтез-газа, прошедшего этап конверсии, в результате чего получают поток синтез-газа, прошедшего этап конверсии;

один или более пламенных нагревателей, выполненных с возможностью предварительного нагрева указанного углеводородного сырья перед его подачей в АТР;

отличающаяся тем, что указанная установка выполнена с возможностью подачи, по меньшей мере, части указанного потока с высоким содержанием H_2 в качестве водородного топлива, по меньшей мере, для одного или более пламенных нагревателей; причем

указанная установка (100) не содержит блок очистки водорода, такой как блок адсорбции при переменном давлении (БАПД), водородная мембрана или блок криогенного разделения; и

секция (170) удаления CO_2 представляет собой блок аминовой промывки, содержащий абсорбер CO_2 и отпарную колонну CO_2 , а также испарительный барабан высокого давления и испарительный барабан низкого давления, тем самым разделяя указанный поток (10) с высоким содержанием CO_2 , указанный поток (8) с высоким содержанием водорода и указанный поток (12) мгновенно испаряющегося газа высокого давления; и установка (100) выполнена с возможностью подачи, по меньшей мере, части указанного потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления в установку или поток установки.

Блоком установки является любой ее блок, указанный выше, такой как пламенный нагреватель или блок промывки амином. Поток установки представляет собой любой поток, обеспечиваемый любой из указанных установок, такой как поток с высоким содержанием H_2 .

Соответственно, в варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения

а) установка (100) выполнена с возможностью подачи, по меньшей мере, части указанного потока (12) мгновенно испаряющегося газа высокого давления в качестве топлива для указанного, по меньшей мере, одного пламенного нагревателя (135); и/или

б) установка (100) выполнена с возможностью рециркуляции, по меньшей мере, части указанного потока (12) мгновенно испаряющегося газа высокого давления в указанный абсорбер CO_2 блока аминовой промывки, т.е. в виде внутреннего рециркуляционного потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления (ВД); и/или

с) установка выполнена с возможностью смешивания, по меньшей мере, части указанного потока (12) мгновенно испаряющегося газа высокого давления с указанным потоком (8) с высоким содержанием H_2 .

Таким образом, можно очень просто декарбонизировать углеводородное сырье, в результате чего улавливается, по меньшей мере, 95% углерода, и при этом по-прежнему достигается высокая чистота водорода в потоке с высоким содержанием H_2 .

Таким образом, поток мгновенно испаряющегося газа высокого давления предпочтительно подают в установку и способ, например, для дальнейшего повышения эффективности улавливания углерода.

Как будет описано ниже, в соответствии со вторым аспектом изобретения предоставляется способ получения потока с высоким содержанием H_2 из углеводородного сырья с использованием установки в соответствии с описанием в настоящем документе.

Подробные сведения об изобретении приведены в представленном ниже описании, на Фигурах, в аспектах и зависимых пунктах формулы.

При использовании по тексту настоящего документа термин "синтез-газ" означает синтетический 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 с высоким содержанием CO_2 " означает поток, содержащий 95 об.% диоксида углерода, или более, например, 99,5 об.% или 99,8 об.%.

При использовании по тексту настоящего документа, термин "поток с высоким содержанием H_2 " означает поток, содержащий 95 об.% или более, например, 98 об.% или более водорода, т.е. имеющий чистоту водорода выше 95 об.%, при этом баланс представляет собой незначительные количества углеродсодержащих соединений CH_4 , CO , CO_2 , а также инертные N_2 , Ar .

При использовании по тексту настоящего документа термин "водородное топливо" взаимозаменяем с термином "низкоуглеродное водородное топливо" и означает часть потока с высоким содержанием водорода, который используют в качестве топлива и имеет незначительное содержание углеродсодержащих соединений, как указано выше.

При использовании по тексту настоящего документа термин "по меньшей мере часть указанного потока с высоким содержанием H_2 " означает, что поток с высоким содержанием H_2 из секции удаления

CO₂ может быть отведен в отдельные потоки с высоким содержанием H₂, например, также как рециркулирующий поток H₂.

При использовании по тексту настоящего документа термин "по меньшей мере, для одного или более пламенных нагревателей" означает, что водородное топливо может также использоваться для обеспечения энергией других устройств, таких как любые устройства, в которых обычно применяют природный газ, например, вспомогательные котлы. Очевидно, что водородное топливо предназначено не только для пламенных нагревателей. Исходя из имеющихся потребностей водородное топливо также можно использовать в качестве водородного продукта. Водородное топливо можно использовать в ряде областей применения, где можно было бы использовать природный газ, например, смешивание данного водородного топлива в существующей сети природного газа, используемой для бытовых целей, или в качестве транспортного топлива, в установке крекинга или в печах.

При использовании по тексту настоящего документа термин "поток мгновенно испаряющегося газа высокого давления" означает поток, получаемый из секции удаления CO₂, давление которого значительно превышает атмосферное, как, например, 3-10 бар и.д., и характеризующийся значительным содержанием водорода, например, 20-40 об.%, а также значительным содержанием CO₂, например, 60-80 об.%.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения в качестве углеводородного сырья выбирают природный газ, бензиновую фракцию, сжиженный нефтяной газ, биогаз, технический газ или их комбинации.

При использовании по тексту настоящего документа термин "углеводородное сырье" означает газовый поток, содержащий углеводороды, причем в этом потоке углеводороды могут быть представлены такими простыми соединениями, как, например, метан CH₄, но также могут содержать и более сложные молекулы.

При использовании по тексту настоящего документа термин "природный газ" означает смесь углеводородов, основным компонентом которой является метан. Содержание метана может составлять 85 об.% или выше, также могут присутствовать и другие высшие углеводороды (C₂⁺), такие как этан и пропан.

При использовании по тексту настоящего документа термин "бензиновая фракция" означает смесь углеводородов в диапазоне C₅-C₁₀, предпочтительно в виде парафинов и олефинов. В частности, бензиновая фракция содержит углеводороды в диапазоне C₅-C₁₀, т.е. с ТНК = 30°C, 50% ТК = 115°C и ТКК = 160°C в соответствии с характеристикой по ASTM D86.

При использовании по тексту настоящего документа термин "СНГ" означает сжиженный нефтяной газ или жидкий нефтяной газ и представляет собой газовую смесь углеводородов, содержащую преимущественно пропан и бутан.

При использовании по тексту настоящего документа термин "биогаз" означает газ, полученный в результате ферментации органических веществ, состоящий в основном из метана и диоксида углерода. Содержание метана может быть в пределах 40-70 об.%, а содержание диоксида углерода в пределах 30-60 об.%.

При использовании по тексту настоящего документа термин "технический газ" означает содержащий углеводороды отходящий газ, имеющий теплотворную способность, достаточную для сжигания газа. В качестве примера можно привести отходящие газы нефтеперерабатывающих заводов, которые часто содержат такие компоненты, такие как диолефины, олефины, CO₂, CO, углеводороды, H₂S и различные органические соединения серы.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения установка выполнена с возможностью отведения потока с высоким содержанием H₂ в i) указанный поток с высоким содержанием H₂ в качестве водородного топлива, по меньшей мере, для одного или более пламенных нагревателей, ii) поток продукта H₂ и iii) поток рециркуляции H₂. Поток продукта H₂ может составлять 90 об.% или более из указанного потока с высоким содержанием H₂. Так часть, которую используют в качестве рециркулируемого потока H₂, также может составлять менее 1 об.%.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения водородное топливо, по меньшей мере, для одного пламенного нагревателя предпочтительно используют вместе с отдельным топливным газом, таким как природный газ, а также с воздухом горения. Таким образом, необходимое тепло генерируется за счет сжигания смеси этих газов. Использование водородного топлива снижает количество природного газа, которое потребовалось бы в противном случае в качестве топливного газа. Пламенный нагреватель, помимо предварительного нагрева углеводородного исходного газа, который загружают в АТР или в используемый, при необходимости, предварительный риформер, может также использоваться, например, для перегрева пара.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения в установке не используется, т.е. отсутствует, блок парового риформинга метана (ПРМ) по ходу процесса перед АТР. Следовательно, в установке отсутствует первичного риформинга и, таким образом, здесь нет первичного риформинга. Например, на установке отсутствует 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) не используют. За счет этого также достигается уменьшение размеров установки. Другие сопутствующие технические преимущества перечислены ниже.

В установке отсутствует блок очистки водорода, такой как блок короткоциклового адсорбции (КЦА), водородная мембрана или блок криогенного разделения, т.е. водородная мембрана или блок криогенной сепарации, который обычно требуется для дальнейшей очистки потока с высоким содержанием водорода из секции удаления CO_2 . За счет этого достигается дальнейшее уменьшение размера установки, следовательно, снижение капитальных затрат (CapEx). Другие сопутствующие технические преимущества также перечислены ниже.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения прошедший конверсию газовый поток после удаления содержащейся в нем воды в виде технологического конденсата поступает в секцию удаления CO_2 путем подачи в абсорбер CO_2 . Также целесообразно, чтобы в b) поток рециркуляции мгновенно испаряющегося газа ВД объединялся с потоком газа, прошедшим этап конверсии, перед подачей в абсорбер CO_2 .

Согласно изобретению варианты осуществления a), b) и c) могут быть объединены. Например, часть потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления рециркулируется в качестве топлива для одного или более пламенных нагревателей, в то время как другая часть потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления рециркулируется в абсорбер CO_2 блока аминовой промывки, т.е. в качестве внутреннего рециркулирующего потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления, а еще одна часть потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления смешивается с потоком с высоким содержанием H_2 .

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения установка выполнена с возможностью объединения пунктов a) и c), за счет расположения в ней точки смешивания, например, блока смешивания, который обеспечивает смешивание, по меньшей мере, части потока (8) с высоким содержанием H_2 в качестве водородного топлива с указанным потоком (12) мгновенно испаряющегося газа высокого давления по ходу процесса перед указанным одним или более пламенными нагревателями (135). За счет этого достигается более высокая степень интеграции, а, следовательно, и более высокая энергоэффективность установки и способа.

Вместо рециркуляции или смешивания только части потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления, как указано выше, также может быть выгодно рециркулировать или смешивать весь поток мгновенно испаряющегося газа высокого давления.

Соответственно, в варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения в a) установка (100) выполнена с возможностью рециркуляции всего потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления в качестве топлива для указанного, по меньшей мере, одного пламенного нагревателя; или в b) установка выполнена с возможностью рециркуляции всего потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления для указанного абсорбера CO_2 ; или в c) установка выполнена с возможностью смешивания всего потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления с указанным потоком с высоким содержанием H_2 .

Например, в b) установка выполнена с возможностью рециркуляции, по меньшей мере, части указанного потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления для указанного абсорбера CO_2 , например, через компрессор. За счет этого достигается еще более высокая степень улавливания углерода, например, от 95% без рециркуляции до 97% или выше, когда, например, выполняется рециркуляция всего (всего имеющегося) мгновенно испаряющегося газа высокого давления. Тогда как такая частичная рециркуляция потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления может привести к кажущейся несколько более низкой степени извлечения углерода, полная рециркуляция мгновенно испаряющегося газа высокого давления, возвращая весь поток в поглотитель CO_2 , обеспечивает как преимущества поддержания высокой чистоты CO_2 , так и высокую степень восстановления углерода.

Например, в c) количество водорода, присутствующее в потоке мгновенно испаряющегося газа высокого давления, добавляют к потоку с высоким содержанием H_2 , что обеспечивает эффективность установки при производстве такого же количества молей H_2 . Хотя это может привести к кажущейся несколько более низкой чистоте потока с высоким содержанием H_2 , это экономически эффективный способ использования потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления без необходимости повторного использования, по меньшей мере, части его, через, например, компрессор к абсорберу CO_2 или с необходимостью сжигания, по меньшей мере, его части в пламенном нагревателе, что может привести к более высоким выбросам CO_2 . Смешивание всего потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления с указанным потоком с высоким содержанием H_2 еще больше повышает эффективность установки и снижает себестоимость за счет сохранения той же чистоты CO_2 .

Под термином "эффективность установки" подразумевается энергоэффективность, которая соответствует потреблению энергии в пересчете на природный газ, используемый в способе (или установке). Таким образом, повышение эффективности установки означает снижение потребления природного газа.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения указанная установка выполнена с возможностью обеспечения температуры указанного углеводородного сырья на входе в АТР ниже 600°C ,

например, 550 или 500°C или ниже, например, 300-400°C. Указанные выше значения температуры ниже, чем типичная температура на входе в АТР, составляющая 600-700°C, и обычно желательная для снижения потребления кислорода в АТР. Следовательно, установка может преднамеренно и вопреки здравому смыслу также иметь такую конструкцию, которая обеспечивает более низкую температуру на входе в АТР. При более низкой температуре на входе в АТР, предпочтительно 550°C или ниже, такой как 500°C или ниже, например, 300-400°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 и тем самым дополнительно сократить выбросы CO₂, т.е. уменьшить углеродный след предприятия. Целесообразно, чтобы установка была организована соответствующим образом без использования блока первичного риформинга, такого как УПРМ.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения установка выполнена с возможностью добавления пара в углеводородное сырье, АТР и/или в секцию конверсии.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения установка выполнена с возможностью обеспечения соотношения пара к углероду в АТР на уровне 2,6-0,1, 2,4-0,1, 2-0,2, 1,5-0,3, 1,4-0,4, например, 1,2, 1,0 или 0,6. Также предпочтительно, чтобы АТР работал при 20-60 бар и.д., например, 30-40 бар и.д.

В конкретном варианте осуществления установка выполнена с возможностью обеспечения соотношения пара к углероду в АТР на уровне 0,4 или выше, например, 0,6 или выше, например, 0,8 или выше, например, 0,9, 1,0 или выше, например, в диапазоне 1,0-2,0, например, 1,1, 1,3, 1,5 или 1,7, но при этом указанное соотношение пара к углероду должно быть ниже 2,0. Также предпочтительно, чтобы АТР работал при 20-30 бар и.д., например, 24-28 бар и.д. Эти значения соотношения пара к углероду выше, чем те, 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" 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 конверсии в точке 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 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 добавлялся пар, т.е. любой дополнительный пар, используемый для находящейся далее секции конверсии. Поэтому следует понимать, что указанное соотношение пара к углероду в АТР представляет собой молярное соотношение пара к углероду в секции риформинга. Секция риформинга включает АТР и любой предварительный риформер, но не включает секцию конверсии.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения соотношение пара к углероду в секции конверсии, включая пар, добавляемый в секцию конверсии, составляет 0,9-3,0, например, 0,9-2,6, например, 1,0, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8, 2,0, 2,2 или 2,4.

При использовании по тексту настоящего документа термин "отношение пара к углероду в секции конверсии" означает после добавления по желанию пара в поток синтез-газа перед входом в секцию конверсии и/или внутри секции конверсии, например, между блоком высокотемпературной конверсии и блоком низкотемпературной конверсии.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения, по меньшей мере, одна или более установок КВГ содержат блок высокотемпературной конверсии (блок ВТК); и среднетемпературной конверсии (блок СТК) и/или низкотемпературной конверсии (блок НТК, 150). Таким образом, в конкретном варианте осуществления установка содержит блок ВТК и расположенный далее по ходу процесса блок СТК. В другом конкретном варианте осуществления установка содержит блок ВТК и расположенный далее по ходу процесса блок СТК. В еще одном конкретном варианте осуществления установка содержит блок ВТК и расположенные далее по ходу процесса блок СТК и НТК. Конверсия водяного газа позволяет обогащать синтетический газ водородом, что хорошо известно специалистам в данной облас-

ти.

В еще одном конкретном варианте осуществления блок высокотемпературной конверсии 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 мас.% катализатора на основе оксидного материала. В частности, катализатор на основе цинк-алюминиевого оксидного материала в активной форме может содержать 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, что описано, например, в представленном заявителем документе US 2019/0039886 A1.

В стандартной установке по производству водорода, где обычно применяется железный катализатор высокотемпературной реакции конверсии, требуется соотношение пара к углероду приблизительно на уровне 3,0, чтобы избежать образования карбида железа, поскольку карбид железа ослабит гранулы катализатора и может привести к разрушению катализатора и увеличению перепада давления. Карбид железа также будет катализировать выработку углеводородов в качестве побочных продуктов реакций Фишера-Тропша, в которых происходит поглощение водорода, в результате чего снижается эффективность функционирования секции конверсии.

При использовании нежелезистого катализатора, такого как промотированный катализатор на основе оксида цинка-алюминия, например, Topsøe SK-501 Flex™ в качестве катализатора ВТК, возможна работа АТР и блока ВТК при низком соотношении пара к углероду (молярное соотношение пара к углероду). Соответственно, катализатор ВТК не ограничен строгими требованиями к отношению пара к углероду, что позволяет уменьшить такое отношение в секции конверсии, а также в секции АТР, т.е. в секции риформинга. В результате этого достигается более высокая гибкость в работе установки.

Предоставление дополнительных блоков или этапов КВГ, а именно СТК и/или НТК, добавляет дополнительную гибкость установке и/или способу при работе с низким соотношением пара к углероду, таким как 0,9 в синтетическом газе, включая пар, добавляемый в секцию конверсии. Более низкое отношение пар/углерод 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. В общих чертах, чем больше количество CO , прошедшего конверсию на этапах реакции конверсии, тем больше количество полученного H_2 и тем меньше масштаба требуется секция риформинга.

Это также видно из уравнения экзотермической реакции конверсии: $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 + \text{тепло}$.

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

Может быть предпочтительным 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 конверсии, и, следовательно, возможность уменьшения капитальных затрат. Кроме того, при высоких температурах снижается образование метанола, который является типичным побочным продуктом конверсии водяного газа.

Предпочтительно, этапы средне- и низкотемпературной реакции конверсии осуществляются 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°C, например, 200-280°C. Например, температура на подаче на этап низкотемпературной реакции конверсии может составлять $T_{\text{конденсации}} + 15$ - 250°C, например, 190-210°C.

Уменьшение отношения пара к углероду приводит к снижению температуры конденсации ($T_{\text{конденса-}}$

ции) обрабатываемого 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.

В другом варианте осуществления в соответствии с первым аспектом изобретения установка содержит пароперегреватель, который выполнен с возможностью нагревания синтез-газом, прошедшим этап конверсии, предпочтительно по ходу процесса после установки высокотемпературной конверсии. Это еще больше снижает дополнительное сжигание добавочного топлива, т.е. природного газа и водородного топлива в пламенном нагревателе, и тем самым улучшает регенерацию углерода и обеспечивает снижение выбросов.

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 продувки CO₂, который может представлять собой часть секции удаления CO₂ после этапов средне- и низкотемпературной конверсии, требуется тепло для регенерации раствора абсорбции CO₂. Таким теплом, как правило, является физическая теплота, поступающая из проходящего обработку газа, т.е. синтез-газа, прошедшего этап конверсии, 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, что одновременно обеспечивает снижение образования побочных продуктов в секции средне- и низкотемпературной реакции конверсии.

Следовательно, также предусматривается, что установка дополнительно включает секцию удаления метанола, расположенную между секцией реакции конверсии и указанной секцией удаления CO₂, причем в указанной секции удаления метанола осуществляют сепарацию потока, богатого метанолом, 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 секцией удаления CO₂ или в потоке полученного CO₂.

Согласно изобретению секция риформинга включает АТР и, при необходимости, также блок предварительного риформинга, но при этом предпочтительно она не содержит блок парового риформинга метана (ПРМ), то есть не используют 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 молярных 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), обычно необходим для обогащения содержания водорода из обедненного CO₂ потока синтез-газа, полученного после удаления CO₂. Таким образом, синтетический газ с пониженным содержанием CO₂ обычно должен содержать около 500 ч./млн по объему CO₂ или меньше, например, до 20 ч./млн по объему CO₂, и около 90 об.% H₂. Концентрация водорода относительно низкая, и, следовательно, требуется дополнительная очистка для получения уровней чистоты водорода, которые являются приемлемыми для конечных пользователей, таких как 98% об.% H₂ или выше.

В настоящем изобретении не используют блок очистки водорода, но все же обеспечивается получение потока с высоким содержанием H₂ из секции удаления CO₂ с чистотой выше 95 об.%, например, 98 об.% или выше, таким образом, получается значительно более высокая чистота, чем указанные выше 90 об.%, а также поток с высоким содержанием CO₂ с чистотой выше 95 об.%, например, 99 об.% или выше, например, 99,5 об.% или 99,8 об.%. В частности, чем ниже давление в АТР, и чем выше соотношение пара к углероду в синтетическом газе, выводимом из АТР, и, при необходимости, также в синтетическом газе, включая пар, подаваемый в секцию конверсии, тем больше чистота потока с высоким содержанием H₂ из секции удаления CO₂. Таким образом, изобретение позволяет также простым способом получать обогащенный водородом поток, который по большей части может быть использован в качестве водородного продукта, чистота водорода является приемлемой для конечных потребителей, таких как нефтеперерабатывающие заводы, и где часть обогащенного водородом потока может также перенаправляться в качестве водородного топлива с низким содержанием углерода для использования на установке вместо обычного природного газа, за счет чего обеспечивается сокращение выбросы CO₂. Снижение выбросов CO₂ также достигается с меньшими затратами по сравнению, например, с улавливанием углерода из промышленных газов, таких как отходящие газы нефтеперерабатывающих заводов. Иными словами, улавливание углерода при производстве потока с высоким содержанием водорода также является более экономичным, чем улавливание углерода непосредственно из отработанного газа, который образуется при сжигании технического газа. Кроме того, отработанный газ из пламенного нагревателя обычно выбрасывается при низком давлении, поэтому образуются высокие затраты энергии и капиталовложений на удаление CO₂ из дымового газа. Например, в установке удаления CO₂ с аминовой промывкой потреб-

ность в энергии для сжатия отработанного газа и энергии для регенерации CO_2 значительно выше, что в противном случае было бы меньше, если извлекать CO_2 из синтез-газа, прошедшего конверсию. Кроме того, необходимы дополнительные работы по охлаждению и очистке отработанных газов, что увеличивает капитальные затраты. Примеси в дымовых как правило представлены SO_x и NO_x , которые не подходят для установки удаления CO_2 с аминовой промывкой. Таким образом, настоящее изобретение удаляет CO_2 из самого технологического газа.

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_2 , N_2 и H_2O со следами CO , Ag и других примесей, а также небольшой избыток O_2 .

Отделенный поток с высоким содержанием CO_2 по настоящему изобретению может быть утилизирован, например, путем улавливания в геологических структурах или использование в качестве технического газа для различных целей.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения установка дополнительно включает один или более предварительных риформеров, расположенных далее по ходу процесса после АТР, при этом указанный один или более предварительных риформеров выполнены с возможностью предварительного риформинга указанного углеводородного сырья перед его подачей в АТР. В конкретном варианте осуществления установка включает два или более адиабатических предварительных риформеров, расположенных последовательно, с одним или более промежуточными устройствами предварительного нагревания, т.е. устройствами предварительного нагревания, расположенными между предварительными риформерами. В предварительных риформерах может происходить конверсия всего количества высших углеводородов в оксиды углерода и метан, однако наличие блоков предварительного риформинга также является предпочтительным для легких углеводородов. Использование предварительных риформеров 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 на установке отсутствует предварительный риформер. Благодаря этому сокращаются размеры установки и сопутствующие расходы.

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения указанная установка дополнительно содержит блок гидрогенизации и блок абсорбции серы, которые расположены по ходу процесса перед одним или более предварительными риформерами или по ходу процесса перед указанной установкой АТР, и при этом указанная установка выполнена с возможностью смешивания части потока с высоким содержанием H_2 с углеводородным сырьем перед подачей в переднюю часть гидрогенизатора. Иными словами, установка выполнена с возможностью смешивания части потока с высоким содержанием H_2 , т.е. в качестве рецикла водорода, с углеводородным сырьем перед блоком гидрогенизации, предпочтительно с использованием компрессора рециркуляции водорода. В результате этого из углеводородного сырья удаляется сера, которая вредна для находящихся далее в потоке катализаторов, и в то же время дополнительно снижается потребление энергии, поскольку вместо использования внешних источников водорода в основном углеводородном сырье перед его поступлением в гидрогенизатор используют производимый в рамках способа водород.

При использовании по тексту настоящего документа термин "сторона подачи" означает сторону, где осуществляют подачу, или просто входное отверстие для подачи: Например, сторона подачи блока гидрогенизации - это есть сторона входного отверстия блока гидрогенизатора.

Также понятно, что секция риформинга - это секция установки, включающая блоки по ходу процесса перед АТР включительно, то есть АТР, или один или более предварительных риформеров и АТР, или гидрогенизатор и абсорбер серы и один или более предварительных риформеров и АТР.

В еще одном варианте осуществления изобретения установка включает также воздухоразделительную установку (ВРУ), выполненную с возможностью получения потока воздуха и в которой получают поток кислорода, где находится пар, который затем подают по трубопроводу в АТР. Предпочтительно кислородсодержащий поток содержит пар, добавляемый в АТР в соответствии с вышеупомянутым вариантом осуществления. Примерами потока с содержанием окислителя являются кислород, смесь кислорода и пара, смеси Ca , пара и аргона и воздух, обогащенный кислородом.

Температура синтез-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 (автотермического риформера) содержит монооксид углерода, водород, диоксид углерода, пар, остаточный метан, а также различные другие компоненты, включая азот и аргон.

Автотермический риформинг (АТР) много раз описан и известен 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", Ib Dybkjær, Fuel Processing Technology ("Трубчатый риформинг и автотермический риформинг природного газа - обзор доступных процессов", Иб Дыбкьер, "Технология обработки топлива") 42 (1995) 85-107.

Установка предпочтительно включает 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 основное углеводородное сырье, а также на подачу в секцию конверсии, в частности, в блок высокотемпературной конверсии и/или в дополнительные блоки конверсии после блока высокотемпературной конверсии.

Секция удаления CO_2 представляет собой блок аминовой промывки и включает в себя поглотитель CO_2 и отпарную колонну CO_2 , а также испарительный барабан высокого давления и испарительный барабан низкого давления, тем самым отделяя обогащенный CO_2 поток, содержащий более 99 об.% CO_2 , например, 99,5 об.% CO_2 или 99,8 об.% CO_2 , обогащенный H_2 поток, содержащий 98 об.% водорода, а также мгновенно испаряющийся газ высокого давления, содержащий около 60 об.% CO_2 и 40 об.% H_2 . В блоке промывки амином на первом этапе выработки мгновенно испаряющегося газа высокого давления через упомянутый барабан высокого давления основная часть примесей высвобождается вместе с некоторым количеством 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 CO_2 в основном высвобождается в конечный продукт в виде потока с высоким содержанием CO_2 .

CO_2 из секции удаления CO_2 , т.е. поток с высоким содержанием CO_2 , как указано выше, предпочтительно улавливают и транспортируют, например, посредством изоляции в геологических структурах, тем самым уменьшая выбросы CO_2 в атмосферу.

В соответствии со вторым аспектом изобретения предоставляется способ получения потока с высоким содержанием H_2 из углеводородного сырья, который включает следующие этапы:

предоставление установки согласно первому аспекту изобретения; подачу углеводородного сырья в АТР и его конверсию в поток синтез-газа; отвод потока синтез-газа из АТР и его подачу в секцию конверсии синтез-газа на этапе ВТК и, при необходимости, также на этапе СТК и/или на этапе НТК, за счет чего обеспечивается поток синтез-газа, прошедшего этап конверсии;

подачу потока газа, прошедшего этап конверсии, из секции конверсии в секцию удаления CO_2 , при этом указанная секция удаления CO_2 представляет собой блок аминовой промывки, который содержит абсорбер CO_2 и отпарную колонну CO_2 , а также испарительный барабан высокого давления и испарительный барабан низкого давления и сепарацию потока с высоким содержанием CO_2 из указанного потока синтез-газа, прошедшего этап конверсии, за счет чего обеспечивается поток с высоким содержанием H_2 , а также поток мгновенно испаряющегося газа высокого давления; исключение подачи, по меньшей мере, части указанного потока с высоким содержанием H_2 в блок очистки водорода, такой как блок адсорбции при переменном давлении (БАПД), водородная мембрана или блок криогенной сепарации;

подачу, по меньшей мере, части указанного потока с высоким содержанием H_2 в качестве водородного топлива, по меньшей мере, для одного или более пламенных нагревателей; способ дополнительно включает:

подачу, по меньшей мере, части указанного потока (12) мгновенно испаряющегося газа высокого давления в качестве топлива для указанного одного или более пламенных нагревателей (135); и/или

b) рециркуляцию, по меньшей мере, части указанного потока (12) мгновенно испаряющегося газа высокого давления в указанный абсорбер CO_2 , т.е. в виде внутреннего рециркулирующего потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления (ВД); и/или

c) смешивание, по меньшей мере, части указанного потока (12) мгновенно испаряющегося газа высокого давления с указанным потоком (8) с высоким содержанием H_2 .

Следует понимать, что использование артикля "а" в данном пункте относится к тому же пункту в первом аспекте изобретения. Например, термин "поток с высоким содержанием H_2 " относится к потоку с высоким содержанием H_2 в соответствии с первым аспектом изобретения.

В варианте осуществления согласно второму аспекту изобретения прошедший конверсию газовый поток после удаления содержащейся в нем воды в виде технологического конденсата поступает в секцию удаления CO_2 путем подачи в абсорбер CO_2 . Также целесообразно, чтобы поток рециркуляции мгновенно испаряющегося газа ВД объединялся с потоком газа, прошедшим этап конверсии, перед подачей в абсорбер CO_2 .

Как и в связи с первым аспектом изобретения, варианты осуществления изобретения в соответствии со вторым аспектом, как указано выше, могут быть объединены. Например, часть потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления рециркулируется в качестве топлива для одного или более пламенных нагревателей, в то время как другая часть потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления

рециркулируется в абсорбер CO_2 блока аминовой промывки, т.е. в качестве внутреннего рециркулирующего потока высокого давления, а еще одна часть потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления смешивается с потоком с высоким содержанием H_2 .

В одном из вариантов осуществления изобретения способ обеспечивает смешивание указанной части потока (8) с высоким содержанием H_2 в качестве водородного топлива с указанным потоком (12) мгновенно испаряющегося газа высокого давления по ходу процесса перед указанным одним или более пламенными нагревателями (135). Например, поток мгновенно испаряющегося газа (12) высокого давления смешивается с потоком (8) с высоким содержанием H_2 перед подачей в один или более пламенных нагревателей (135).

Кроме того, вместо рециркуляции или смешивания только части потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления, как указано выше, также может быть выгодно рециркулировать или смешивать весь поток мгновенно испаряющегося газа высокого давления.

Соответственно, в варианте осуществления согласно второму аспекту изобретения способ дополнительно включает:

рециркуляцию всего потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления в качестве топлива для указанного, по меньшей мере, одного пламенного нагревателя; или

рециркуляцию всего потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления для указанного абсорбера CO_2 ; или

смешивание всего потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления с указанным потоком с высоким содержанием H_2 .

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

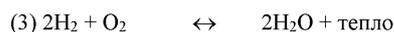
В варианте осуществления согласно второму аспекту изобретения соотношение пара к углероду в АТР составляет 2.6-0.1, 2.4-0.1, 2-0.2, 1.5-0.3, 1.4-0.4, например, 1.2, 1.0 или 0.6. Также предпочтительно, чтобы давление в АТР составляло 20-60 бар и.д., например, 30-40 бар и.д.

В конкретном варианте осуществления соотношение пара к углероду синтез-газа в АТР составляет 0,4 или выше, например, 0,6 или выше, например, 0,8 или выше, при этом указанное соотношение пара к углероду не превышает 2,0, например, 1,0 или выше, например, в диапазоне 1,0-2,0, например, 1,1, 1,3, 1,5 или 1,7; а давление в АТР составляет 20-30 бар и.д., например, 24-28 бар и.д.

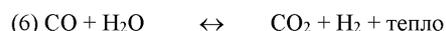
В варианте осуществления согласно второму аспекту изобретения соотношение пара к углероду в секции конверсии, включая пар, добавляемый в секцию конверсии, составляет 0,9-3,0, например, 0,9-2,6, например, 1,0, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8, 2,0, 2,2 или 2,4.

Углеродное сырье для АТР смешивается 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 газозафазных реакций, преимущественно реакций (5) и (6). При эндотермическом паровом риформинге метан (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 этап(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 20000 $\text{nm}^3/\text{ч}$., предпочтительно менее 12000 $\text{nm}^3/\text{ч}$., наиболее предпочтительно менее 7000 $\text{nm}^3/\text{ч}$. Объемная скорость определяется как объемный расход углерода на объем катализатора, таким образом, она не зависит от конверсии в катализаторной зоне.

В варианте осуществления согласно второму аспекту изобретения способ включает предваритель-

ный риформинг указанного углеводородного сырья в одной или более установках предварительного риформинга перед его подачей в АТР.

В еще одном варианте осуществления изобретения этап риформинга отсутствует.

В варианте осуществления согласно второму аспекту изобретения способ дополнительно содержит блок гидрогенизации и блок абсорбции серы для кондиционирования углеводородного сырья, например, для удаления серы, перед указанным предварительным риформингом или перед подачей на указанную АТР, а смешивание части потока с высоким содержанием H_2 , т.е. в виде H_2 -рецикла, с углеводородным сырьем перед подачей на входную сторону блока гидрогенизации.

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 аспекту изобретения и наоборот.

Краткое описание фигур

Фиг. 1 демонстрирует схему способа и установки получения водорода на основе автотермического риформинга.

Фиг. 2 демонстрирует схему способа и установки получения водорода на основе автотермического риформинга, показанную на фиг. 1, с интеграцией в способ испарительного потока высокого давления из секции удаления CO_2 в соответствии с вариантами осуществления изобретения.

Подробное описание

Со ссылкой на фиг. 1 показана установка/способ 100, в которых углеводородное сырье 1, такое как природный газ, направляют в секцию риформинга, содержащую блок 140 предварительного риформинга и установку 110 АТР. Секция риформинга может также содержать гидрогенизатор и блок абсорбции серы (не показан) перед блоком 140 предварительного риформинга. Перед поступлением в гидрогенизатор углеводородный пар 1 смешивают с потоком 8" рециркуляции водорода, отводимым от потока 8 с высоким содержанием H_2 , полученным из расположенной далее по ходу процесса секции 170 удаления CO_2 . Перед поступлением в блок 140 предварительного риформинга углеводородное сырье 1 также смешивают с паром 13, и полученное прошедшее предварительный риформинг углеводородное сырье 2 подают в АТР 110, как и поток окислителя, образованный смешиванием кислорода 15 и пара 13. Пар также можно добавить отдельно, как показано на фигуре. Поток кислорода 15 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 извлекают из АТР 110, а затем подают в секцию реакции конверсии. Углеводородное сырье 2 поступает в АТР при $650^\circ C$, а температура кислорода составляет приблизительно $253^\circ C$. Соотношение пара к углероду в АТР предпочтительно составляет 0,4 или выше, например, 0,6 или выше, или, например, 0,8 или выше, но не более 2,0. Также предпочтительно, чтобы давление в АТР 110 составляло 24-28 бар и.д. Такой синтетический газ выходит из АТР приблизительно при температуре $1050^\circ C$ через выходную секцию с огнеупорной футеровкой и транспортную линию подачи в котлы-утилизаторы (не показана) избыточного тепла в синтетическом газе секции охлаждения технологического газа.

Секция реакции конверсии содержит блок 115 высокотемпературной конверсии (ВТК), перед которым может добавляться дополнительное количество пара 13', в результате чего используют соотношение пара к углероду в секции конверсии предпочтительно около 1,0 или выше. В секции реакции конверсии могут использоваться дополнительные блоки конверсии, например, блок 150 низкотемпературной конверсии (НТК). Добавочный или дополнительный пар также может добавляться далее по ходу процесса от установки ВТК 115, но при этом по ходу процесса перед блоком 150 НТК для увеличения вышеуказанного отношения пара к углероду. В секции конверсии образуется поток 5 газа, прошедшего этап конверсии и обогащенного водородом, который затем подают в секцию 170 удаления CO_2 . Секция 170 удаления CO_2 представляет собой блок аминовой промывки, который содержит абсорбер CO_2 и отпарную колонну CO_2 , разделяющую поток 10 с высоким содержанием CO_2 , содержащий более 99 об.% CO_2 и поток 8 с высоким содержанием H_2 , содержащий 98 об.% водорода или выше. Секция 170 удаления CO_2 также генерирует поток 12 мгновенно испаряющегося газа высокого давления. Установка 100 не содержит блок очистки водорода, такой как БАПД.

Поток 8 с высоким содержанием H_2 разделяют на продукт 8' H_2 для поставки конечным потребителям, таким как нефтеперерабатывающие заводы, низкоуглеродное водородное топливо 8", которое используют в пламенных нагревателях 135, и водородный рецикл 8" для смешивания с углеводородным сырьем 1. В пламенном нагревателе 135 осуществляют непрямой нагрев углеводородного сырья 1 и углеводородного сырья 2.

Здесь со ссылкой на фиг. 2 показаны варианты осуществления изобретения, объединяющие использование потока 12 мгновенно испаряющегося газа высокого давления. Секция 170 удаления CO_2 содержит отгонную секцию 170' CO_2 , барабаны 170" низкого и высокого давления и абсорбер 170"' CO_2 . В одном из вариантов осуществления изобретения, по меньшей мере, часть указанного потока 12 мгновенно испаряющегося газа высокого давления подают в качестве топлива 12' в пламенный нагреватель 135. В еще одном варианте осуществления изобретения, по меньшей мере, часть потока 12 мгновенно испаряющегося газа высокого давления (ВД) рециркулируется в виде потока 12" в абсорбер 170"' CO_2 , т.е. как

внутренний поток рециркуляции ВД. Хотя на Фигурах показан прошедший конверсию газовый поток 5, входящий в секцию 170 удаления на одном ее конце от абсорбера 170" CO₂, следует понимать, что прошедший конверсию газовый поток 5, соответственно, после удаления содержащейся в нем воды в виде технологического конденсата поступает в секцию 170 удаления CO₂ за счет его введения в абсорбер 170" CO₂. Также целесообразно, чтобы поток 12" рециркуляции ВД объединялся с потоком 5 газа, прошедшим этап конверсии, перед подачей в абсорбер 170" CO₂. В еще одном варианте осуществления изобретения, по меньшей мере, часть указанного потока 12 мгновенно испаряющегося газа высокого давления в виде потока 12" смешивают с потоком 8 с высоким содержанием H₂ перед подачей в пламенный нагреватель 135.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Установка (100) для получения потока (8) с большим содержанием H₂ из углеводородного сырья (1, 2), при этом указанная установка содержит:

автотермический риформер (АТР) (110), при этом указанный АТР (110) выполнен с возможностью получения углеводородного сырья (1, 2) и его конверсии в поток синтез-газа (3);

секцию конверсии, при этом указанная секция конверсии содержит одну или более установок (115, 150) конверсии водяного газа (КВГ), при этом указанные одна или более установок КВГ выполнены с возможностью получения потока синтез-газа (3) из АТР (110) и его конверсии на одном или более этапах КВГ, в результате чего получают поток (4, 5) синтез-газа, прошедшего этап конверсии;

секцию (170) удаления CO₂, выполненную с возможностью получения потока (4, 5) синтез-газа, прошедшего этап конверсии, из указанной секции конверсии и сепарации потока (10) с высоким содержанием CO₂ из указанного потока (4, 5) синтез-газа, прошедшего этап конверсии, в результате чего получают поток (8) с высоким содержанием H₂, а также поток (12) мгновенно испаряющегося газа высокого давления;

один или более пламенных нагревателей (135), выполненных с возможностью предварительного нагрева указанного углеводородного сырья (1) перед его подачей в АТР (110);

отличающаяся тем, что указанная установка (100) выполнена с возможностью подачи, по меньшей мере, части указанного потока (8) с высоким содержанием H₂ в качестве водородного топлива для, по меньшей мере, одного или более пламенных нагревателей (135);

причем указанная установка (100) не содержит блок очистки водорода, такой как блок адсорбции при переменном давлении (БАПД), водородная мембрана или блок криогенного разделения; и

секция (170) удаления CO₂ представляет собой блок аминовой промывки, содержащий абсорбер CO₂ и отпарную колонну CO₂, а также испарительный барабан высокого давления и испарительный барабан низкого давления, тем самым разделяя указанный поток (10) с высоким содержанием CO₂, указанный поток (8) с высоким содержанием водорода и указанный поток (12) мгновенно испаряющегося газа высокого давления; и установка (100) выполнена с возможностью подачи, по меньшей мере, части указанного потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления в блок или поток установки; причем

а) установка (100) выполнена с возможностью подачи, по меньшей мере, части указанного потока (12) мгновенно испаряющегося газа высокого давления в качестве топлива для указанного, по меньшей мере, одного пламенного нагревателя (135); и/или

б) установка (100) выполнена с возможностью рециркуляции, по меньшей мере, части указанного потока (12) мгновенно испаряющегося газа высокого давления в указанный абсорбер CO₂ блока аминовой промывки; и/или

с) установка выполнена с возможностью смешивания, по меньшей мере, части указанного потока (12) мгновенно испаряющегося газа высокого давления с указанным потоком (8) с высоким содержанием H₂.

2. Установка по п. 1, отличающаяся тем, что

установка выполнена с возможностью объединения пунктов а) и с) за счет расположения в ней точки смешивания, где происходит смешивание, по меньшей мере, части потока (8) с высоким содержанием H₂ в качестве водородного топлива с указанным потоком (12) мгновенно испаряющегося газа высокого давления по ходу процесса перед указанным одним или более пламенными нагревателями (135).

3. Установка (100) по п. 1 или 2, отличающаяся тем, что

в пункте а) установка выполнена с возможностью рециркуляции всего потока (12) мгновенно испаряющегося газа высокого давления в качестве топлива для указанного, по меньшей мере, одного пламенного нагревателя (135); или

в пункте б) установка выполнена с возможностью рециркуляции всего потока (12) мгновенно испаряющегося газа высокого давления для указанного абсорбера CO₂; или

в пункте с) установка выполнена с возможностью смешивания всего потока (12) мгновенно испаряющегося газа высокого давления с указанным потоком (8) с высоким содержанием H₂.

4. Установка (100) по любому из пп. 1-3, при этом указанная установка (100) выполнена с возможностью обеспечения температуры указанного углеводородного сырья на входе в АТР ниже 600°C, на-

пример 550°C или 500°C или ниже, например 300-400°C.

5. Установа (100) по любому из пп.1-4, отличающаяся тем, что указанная установка выполнена с возможностью обеспечения соотношения пара к углероду в АТР на уровне 2,6-0,1, 2,4-0,1, 2-0,2, 1,5-0,3, 1,4-0,4, например 1,2, 1,0 или 0,6, и/или тем, что АТР выполнена с возможностью функционирования при 20-60 бар и.д.

6. Установа (100) по п.5, 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 тем, что АТР выполнена с возможностью функционирования при 20-30 бар и.д., например 24-28 бар и.д.

7. Установа (100) по любому из пп.1-6, отличающаяся тем, что, по меньшей мере, одна или более установок (115, 150) КВГ содержит блок высокотемпературной конверсии (блок ВТК, 115); и блок среднетемпературной конверсии (блок СТК, 150) и/или блок низкотемпературной конверсии (блок НТК, 150).

8. Установа (100) по п.7, дополнительно содержащая пароперегреватель, выполненный с возможностью нагрева синтез-газом (4, 5), прошедшим этап конверсии, предпочтительно по ходу процесса после установки ВТК.

9. Установа (100) по любому из пп.1-8, дополнительно содержащая один или более предварительных риформеров (140), расположенных по ходу процесса перед АТР (110), при этом указанный один или более предварительных риформеров (140) выполнены с возможностью предварительного риформинга указанного углеводородного сырья (1) перед его подачей в АТР (110).

10. Установа (100) по любому из пп.1-8, отличающаяся тем, что указанная установка не содержит предварительный риформер (140).

11. Установа (100) по любому из пп.1-10, при этом указанная установка (100) дополнительно содержит блок гидрогенизации и блок абсорбции серы, которые расположены по ходу процесса перед одним или более предварительными риформерами или по ходу процесса перед указанной установкой АТР, и при этом указанная установка (100) выполнена с возможностью смешивания части потока (8) с высоким содержанием H_2 с углеводородным сырьем (1, 2) перед подачей в переднюю часть гидрогенизатора.

12. Способ получения потока (8) с высоким содержанием H_2 из углеводородного сырья (1, 2) с использованием установки (100) по любому из пп.1-11, включающий следующие этапы:

подачу углеводородного сырья (1, 2) в АТР (110) и его конверсию в поток синтез-газа (3);

отвод потока синтез-газа (3) из АТР (110) и его подачу в секцию конверсии синтез-газа, конверсию синтез-газа на этапе (115) ВТК, за счет чего обеспечивается поток (5) синтез-газа, прошедшего этап конверсии;

подачу потока газа, прошедшего этап конверсии, из секции конверсии в секцию (170) удаления CO_2 , при этом указанная секция (170) удаления CO_2 представляет собой блок аминовой промывки, который содержит абсорбер CO_2 и отпарную колонну CO_2 , а также испарительный барабан высокого давления и испарительный барабан низкого давления, и сепарацию потока (10) с высоким содержанием CO_2 из указанного потока (5) синтез-газа, прошедшего этап конверсии, за счет чего обеспечивается поток (8) с высоким содержанием H_2 , а также поток (12) мгновенно испаряющегося газа высокого давления;

исключение подачи, по меньшей мере, части указанного потока (8) с высоким содержанием H_2 в блок очистки водорода, такой как блок адсорбции при переменном давлении (БАПД), водородная мембрана или блок криогенной сепарации;

подачу, по меньшей мере, части указанного потока (8) с высоким содержанием H_2 в качестве водородного топлива для, по меньшей мере, одного или более пламенных нагревателей (135);

при этом способ дополнительно включает:

а) подачу, по меньшей мере, части указанного потока (12) мгновенно испаряющегося газа высокого давления в качестве топлива для указанного одного или более пламенных нагревателей (135); и/или

б) рециркуляцию, по меньшей мере, части указанного потока (12) мгновенно испаряющегося газа высокого давления в указанный абсорбер CO_2 блока аминовой промывки; и/или

в) смешивание, по меньшей мере, части указанного потока (12) мгновенно испаряющегося газа высокого давления с указанным потоком (8) с высоким содержанием H_2 .

13. Способ по п.12, включающий смешивание указанного потока (8) с высоким содержанием H_2 с указанным потоком (12) мгновенно испаряющегося газа высокого давления по ходу процесса перед указанным одним или более пламенными нагревателями (135), подходящим образом путем смешивания потока (12) мгновенно испаряющегося газа высокого давления с потоком (8) с высоким содержанием H_2 перед подачей в один или более пламенных нагревателей (135).

14. Способ по п.12 или 13, включающий:

рециркуляцию всего потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления в качестве топлива для указанного, по меньшей мере, одного пламенного нагревателя; или

рециркуляцию всего потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления для указанного абсорбера CO_2 ; или

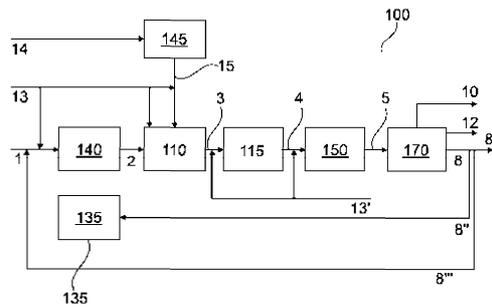
смешивание всего потока мгновенно испаряющегося газа высокого давления с указанным потоком

с высоким содержанием H_2 .

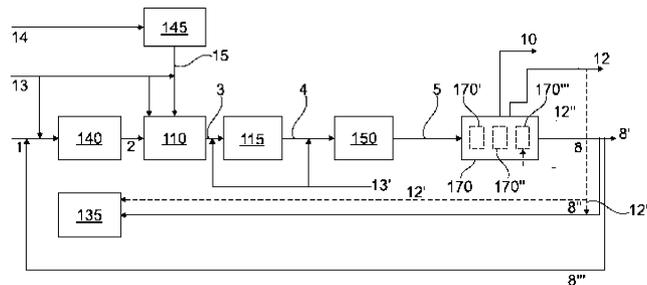
15. Способ по любому из пп.12-14, отличающийся тем, что соотношение пара к углероду в АТР (110) составляет 2,6-0,1, 2,4-0,1, 2-0,2, 1,5-0,3, 1,4-0,4, например 1,2, 1,0 или 0,6, и/или причем давление в АТР (110) составляет 20-60 бар и.д.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что соотношение пара к углероду в АТР составляет 0,4 или выше, например 0,6 или выше, например 0,8 или выше, например 1,0 или выше, при этом указанное соотношение пара к углероду не превышает 2,0, и/или причем давление в АТР составляет 20-30 бар и.д., например 24-28 бар и.д.

17. Способ по любому из пп.12-16, отличающийся тем, что конверсию синтез-газа проводят на этапе (115) ВТК, а также на этапе (150) СТК и/или НТК.



Фиг. 1



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2