

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

**(43)** Дата публикации заявки  
**2019.12.30**

**(51)** Int. Cl. *C01B 3/38* (2006.01)  
*C01B 3/48* (2006.01)  
*C01B 3/56* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2018.01.26

**(54) СИСТЕМЫ И СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В УСТАНОВКАХ ПАРОВОГО РЕФОРМИНГА МЕТАНА**

**(31) 15/417,803**

(32) 2017.01.27

(33) US

(86) PCT/US2018/015382

(87) WO 2018/140686 2018.08.02

(71) Заявитель:

Л'ЭР ЛИКИД, СОСЬЕТЕ  
АНОНИМ ПУР Л'ЭТИЮД Э  
Л'ЭКСПЛУАТАСЬОН ДЕ ПРОСЕДЕ  
ЖОРЖ КЛОД (FR)

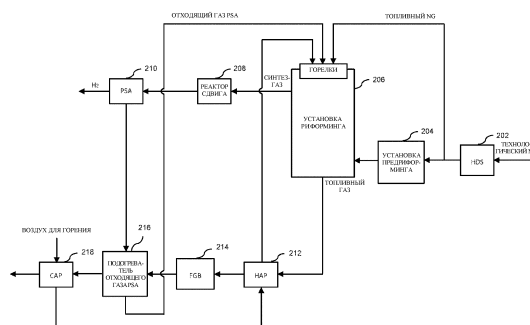
**(72)** Изобретатель:

**Кан Тхэкью (US), Шривастава  
Сватантра Кумар, Леман Майк (DE)**

**(74)** Представитель:

**Харин А.В., Буре Н.Н., Стойко Г.В.**  
(RU)

**(57)** Предусмотрены улучшенная система генерирования водорода и способ ее использования. Система содержит блок HDS, выполненный с возможностью сероочистки углеводородов, установку предриформинга, выполненную с возможностью преобразования тяжелых углеводородов в потоке технологического газа в метан, установку риформинга, выполненную с возможностью получения потока синтез-газа и дымового газа, блок PSA, выполненный с возможностью получения потока водорода в качестве продукта и потока отходящего газа PSA, и средства охлаждения дымового газа воздухом для горения и потоком отходящего газа PSA до температуры, которая ниже точки росы серной кислоты.



## **СИСТЕМЫ И СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В УСТАНОВКАХ ПАРОВОГО РЕФОРМИНГА МЕТАНА**

### **Область техники, к которой относится изобретение**

Раскрыты системы и способы сокращения использования природного газа путем повышения теплового коэффициента полезного действия в установках парового реформинга метана (SMR) путем сероочистки сжигаемого топлива и подогрева отходящего газа адсорбции при переменном давлении (PSA) дымовым газом с низким содержанием серы. В частности за счет использования сероочищенного природного газа в качестве топливного газа температуру дымового газа, выводимого в дымовую трубу, можно понизить без значительного риска конденсации серной кислоты, и, следовательно, дополнительную тепловую энергию дымового газа можно использовать для подогрева таких технологических потоков, как отходящий газ PSA.

### **Предпосылки изобретения**

В крупномасштабных SMR приблизительно 50 % тепловой энергии, подводимой в топочную камеру установки реформинга, переносится в реакционные трубы SMR и используется для обеспечения энергии для приведения в действие эндотермической реакции парового реформинга метана ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + 206 \text{ кДж/моль} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ ). Поскольку реакцию реформинга обычно осуществляют при высокой температуре, например, от 750°C до 950°C, температура дымового газа из горелки обычно имеет эту или более высокую температуру. Основным применением высокотемпературного дымового газа является генерирование пара при помощи котлов-утилизаторов. В обычных SMR дымовой газ также может быть использован для подогрева воздуха для горения; однако в способах известного уровня техники во избежание образования серной кислоты температуру дымового газа необходимо поддерживать выше точки росы серной кислоты. Температура точки росы серной кислоты обычно составляет 140 °C или выше. Чем выше содержание серы, тем выше точка росы серной кислоты. Если температура дымового газа находится ниже точки росы серной кислоты, оборудование, используемое в низкотемпературном диапазоне канала дымового газа, будет сталкиваться с сернокислотной коррозией. Для исключения коррозии используют нержавеющую сталь.

На фиг. 1 представлена схема традиционной системы SMR для получения водорода, монооксида углерода или других полезных продуктов из таких углеводородных видов топлива, как природный газ (NG). Как проиллюстрировано, топливный NG подается

непосредственно в горелки установки 106 реформинга для использования в качестве топлива. Установка 106 реформинга содержит зону горения, содержащую множество горелок, и зону реакции, содержащую множество труб для реформинга. Воздух для горения нагревается при помощи пары подогревателей (подогревателя 116 холодного воздуха (CAP) и подогревателя 112 горячего воздуха (HAP)) перед отправкой в горелки установки 106 реформинга для сжигания топливного NG с получением потока дымового газа.

Технологический природный газ (NG) нагревается (не показано) и направляется в блок 102 гидросероочистки (HDS) для удаления серы из природного газа. После этого технологический газ направляется в установку 104 предреформинга для расщепления длинноцепочечных углеводородов в природном газе на легкие углеводороды (например, метан), тем самым образуя подвергнутый предреформингу технологический NG. Подвергнутый предреформингу технологический NG подается в трубы для реформинга в зоне реакции установки 106 реформинга в условиях реформинга, эффективных для преобразования метана в поток технологического газа в монооксид углерода и водород посредством эндотермической реакции ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + 206 \text{ кДж/моль} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ ), тем самым получая поток синтез-газа ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ). При помощи реактора 108 сдвига синтез-газ преобразуется в диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ) и водород ( $\text{H}_2$ ), образуя подвергнутый реакции сдвига газ.

Перед попаданием в блок 110 PSA подвергнутый реакции сдвига газ дополнительно охлаждается до температуры окружающей среды. Затем из блока 110 PSA получают поток водорода в качестве продукта и поток отходящего газа PSA. Отходящий газ PSA, содержащий метан ( $\text{CH}_4$ ), диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ), водород ( $\text{H}_2$ ) и CO, отправляется обратно к горелкам установки 106 реформинга для использования в качестве топлива.

Дымовой газ из установки 106 реформинга, обычно имеющий температуру приблизительно 1000 °C, доставляется на разные ступени теплообменников (т. е. подогреватель 112 горячего воздуха (HAP), бойлер 114 дымового газа (FGB) и подогреватель 116 холодного воздуха (CAP)) для повторного улавливания тепла из дымового газа при разных температурах. Однако, поскольку топливный NG воздержит серу, дымовой газ необходимо поддерживать выше точки росы серной кислоты во избежание конденсации серной кислоты на поверхности CAP и другой низкотемпературной аппаратуры в системе. Это означает, что энергия дымового газа ниже точки росы серной кислоты не используется.

В документе US 8187363, выданном *Grover и др.*, раскрыт способ подогрева остаточного газа PSA с использованием низкоуровневого отбросного тепла в дымовом

газе или синтез-газе перед введением в топочную систему сжигания топлива SMR. Однако в том документе отсутствует упоминание каких-либо проблем, связанных с образованием серной кислоты. И хотя в документе *Grover* предложена утилизация низкоуровневого отбросного тепла с температурой от приблизительно 250 °F (~120 °C) до приблизительно 300 °F (~150 °C), при использовании синтез-газа в качестве источника низкоуровневого тепла эти температуры приведены лишь в качестве примеров. Фактически, в документе *Grover* не раскрыто охлаждение дымового газа до температуры, которая ниже точки росы серной кислоты, как и отсутствует какое-либо обсуждение потенциальных проблем, связанных с образованием серы. Кроме того, не раскрыты подробные реализации.

### **Сущность изобретения**

Настоящее изобретение направлено на систему и способ ее использования, которые удовлетворяют по меньшей мере одну из этих потребностей. Настоящее изобретение направлено на систему и способ ее использования, которые удовлетворяют потребность в сокращении потребления природного газа в установках SMR за счет подогрева отходящего газа PSA и сероочистки топливного газа для сжигания. Варианты осуществления настоящего изобретения обеспечивают возможность более эффективной работы SMR, за счет сероочистки природного газа, используемого для технологического газа и топливного газа, что делает возможным охлаждение дымового газа до температуры, которая ниже точки росы серной кислоты, тем самым обеспечивая утилизацию дополнительного низкоуровневого тепла из дымового газа, которое ранее отбрасывалось.

В одном варианте осуществления система содержит один или несколько блоков HDS, выполненных с возможностью сероочистки потока углеводородного газа и получения потока технологического газа и потока сероочищенного топливного газа, установку предреформинга, выполненную с возможностью приема потока технологического газа и преобразования тяжелых углеводородов в потоке технологического газа в метан для получения подвергнутого предреформингу технологического газа, при этом количество метана в подвергнутом предреформингу технологическом газе увеличено по сравнению с потоком технологического газа, установку реформинга, содержащую зону горения и зону реакции, при этом зона горения находится в сообщении по текучей среде с блоком HDS и выполнена с возможностью приема потока сероочищенного топливного газа, созданного в результате HDS, при этом зона реакции находится в сообщении по текучей среде с установкой предреформинга и выполнена с возможностью приема подвергнутого предреформингу технологического газа, исходящего из установки предреформинга, при этом установка реформинга выполнена с возможностью получения потока синтез-газа в зоне реакции и дымового газа

в зоне горения, блок адсорбции при переменном давлении (PSA), выполненный с возможностью приема потока синтез-газа и получения потока водорода в качестве продукта и потока отходящего газа PSA, и средства охлаждения дымового газа воздухом для горения и потоком отходящего газа PSA до температуры, которая ниже точки росы серной кислоты.

В одном варианте осуществления способ включает: а) сероочистку углеводорода с образованием потока технологического газа и потока сероочищенного топливного газа в блоке гидросероочистки (HDS), б) предреформинг потока технологического газа в установке предреформинга в присутствии пара в условиях, эффективных для образования подвергнутого предреформингу потока технологического газа, с) проведение реакции в отношении подвергнутого предреформингу потока технологического газа в присутствии пара в зоне реакции установки реформинга в условиях, эффективных для получения потока синтез-газа, при этом тепло для проведения реакции в отношении подвергнутого предреформингу потока технологического газа обеспечивают за счет сжигания потока сероочищенного топливного газа в присутствии окислителя для горения в зоне горения установки реформинга, тем самым получая дымовой газ, при этом зону горения выполняют с возможностью теплообмена с зоной реакции, d) введение потока синтез-газа в блок адсорбции при переменном давлении (PSA) в условиях, эффективных для получения потока водорода в качестве продукта и потока отходящего газа PSA, и е) охлаждение дымового газа окислителем для горения и потоком отходящего газа PSA до температуры, которая ниже точки росы серной кислоты, для получения охлажденного дымового газа, при этом охлажденный дымовой газ не содержит серной кислоты.

Необязательные варианты осуществления также предусматривают следующее:

- средства охлаждения дымового газа содержат подогреватель воздуха, выполненный с возможностью обеспечения теплообмена между дымовым газом и воздухом для горения так, что дымовой газ охлаждается, а воздух для горения нагревается;
- средства охлаждения дымового газа содержат первый подогреватель отходящего газа PSA, выполненный с возможностью обеспечения теплообмена между дымовым газом и отходящим газом PSA так, что дымовой газ охлаждается, а отходящий газ PSA нагревается;
- первый подогреватель отходящего газа PSA установлен выше по потоку относительно подогревателя воздуха;
- первый подогреватель отходящего газа PSA установлен ниже по потоку относительно подогревателя воздуха;

- первый подогреватель отходящего газа PSA установлен параллельно подогревателю воздуха, так что первый подогреватель отходящего газа PSA выполнен таким образом, что ни принимает струю, ни отправляет ее непосредственно в подогреватель воздуха;
- второй подогреватель отходящего газа PSA, при этом первый подогреватель отходящего газа PSA установлен выше по потоку относительно подогревателя воздуха, и второй подогреватель отходящего газа PSA установлен ниже по потоку относительно подогревателя воздуха;
- второй подогреватель отходящего газа PSA, при этом первый подогреватель отходящего газа PSA установлен выше по потоку относительно подогревателя воздуха, и второй подогреватель отходящего газа PSA установлен параллельно подогревателю воздуха и ниже по потоку относительно первого подогревателя отходящего газа PSA;
- второй подогреватель отходящего газа PSA, при этом первый подогреватель отходящего газа PSA установлен ниже по потоку относительно подогревателя воздуха, и второй подогреватель отходящего газа PSA установлен параллельно подогревателю воздуха и выше по потоку относительно первого подогревателя отходящего газа PSA;
- источник углеводорода, содержащий трубопровод природного газа;
- охлаждение дымового газа за счет теплообмена между дымовым газом и окислителем для горения в подогревателе окислителя;
- охлаждение дымового газа за счет теплообмена между дымовым газом и потоком отходящего газа PSA в по меньшей мере одном подогревателе отходящего газа PSA с образованием подогретого потока отходящего газа PSA, при этом подогретый поток отходящего газа PSA вводят в зону горения для сжигания в ней;
- подогреватель отходящего газа PSA устанавливают выше по потоку относительно подогревателя окислителя, так что дымовой газ, выходящий из подогревателя отходящего газа PSA, имеет более высокую температуру, чем дымовой газ, выходящий из подогревателя окислителя,
- подогреватель отходящего газа PSA устанавливают ниже по потоку относительно подогревателя окислителя, так что дымовой газ, выходящий из подогревателя отходящего газа PSA, имеет более низкую температуру, чем дымовой газ, выходящий из подогревателя окислителя;
- подогреватель отходящего газа PSA устанавливают параллельно подогревателю окислителя, так что подогреватель отходящего газа PSA выполняют таким образом, что он ни принимает струю дымового газа, ни отправляет ее в подогреватель окислителя;
- первый подогреватель отходящего газа PSA устанавливают выше по потоку

относительно подогревателя окислителя, и второй подогреватель отходящего газа PSA устанавливают ниже по потоку относительно подогревателя окислителя;

- первый подогреватель отходящего газа PSA устанавливают выше по потоку относительно подогревателя окислителя, и второй подогреватель отходящего газа PSA устанавливают параллельно подогревателю окислителя и ниже по потоку относительно первого подогревателя отходящего газа PSA;

- первый подогреватель отходящего газа PSA устанавливают ниже по потоку относительно подогревателя окислителя, и второй подогреватель отходящего газа PSA устанавливают параллельно подогревателю окислителя и выше по потоку относительно первого подогревателя отходящего газа PSA;

- углеводород представляет собой природный газ; и/или
- окислитель для горения представляет собой воздух.

### **Краткое описание графических материалов**

Для дальнейшего понимания природы и целей настоящего изобретения приведены ссылки на следующее подробное описание, взятое в сочетании с прилагаемыми графическими материалами, на которых сходные элементы имеют одинаковые или аналогичные ссылочные номера и где:

на фиг. 1 проиллюстрирована схема традиционной системы SMR;

на фиг. 2 проиллюстрирована технологическая схема одного варианта осуществления системы SMR согласно настоящему изобретению;

на фиг. 3 проиллюстрирована технологическая схема второго варианта осуществления системы SMR согласно настоящему изобретению;

на фиг. 4 проиллюстрирована технологическая схема третьего варианта осуществления системы SMR согласно настоящему изобретению;

на фиг. 5 проиллюстрирована технологическая схема четвертого варианта осуществления системы SMR согласно настоящему изобретению;

на фиг. 6 проиллюстрирована технологическая схема пятого варианта осуществления системы SMR согласно настоящему изобретению;

на фиг. 7 проиллюстрирована технологическая схема шестого варианта осуществления системы SMR согласно настоящему изобретению; и

на фиг. 8 представлена блок-схема способа работы системы SMR в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения.

### **Подробное описание изобретения**

Хотя настоящее изобретение будет описано в связи с несколькими вариантами осуществления, следует понимать, что настоящее изобретение не должно ограничиваться

теми вариантами осуществления. Напротив, предполагается, что настоящее изобретение охватывает все альтернативы, модификации и эквиваленты, которые могут находиться в пределах сущности и объема настоящего изобретения, определенных прилагаемой формулой изобретения.

Были предприняты многочисленные попытки повышения теплового коэффициента полезного действия стандартных SMR. Пинч-анализы показывают, что стандартные SMR были тщательно оптимизированными в тепловом плане, и, следовательно, маловероятно, что дальнейшие улучшения, относящиеся к конструкциям теплообменников, приведут к сильному улучшению. Однако варианты осуществления настоящего изобретения могут преимущественно улучшить ранее известные способы за счет более эффективной утилизации отбросного тепла без попытки повторной оптимизации процесса путем преодоления скачка минимальной разности температур.

Раскрытые варианты осуществления предусматривают прямой подход, заключающийся в том, что для подогрева отходящего газа PSA с целью его использования в качестве топлива используется низкотемпературный источник тепла, тем самым сокращая использование природного газа, а также повышая тепловой коэффициент полезного действия в установках SMR. Низкотемпературным источником тепла может быть дымовой газ, источником которого является SMR.

В раскрытых вариантах осуществления во избежание проблем, связанных с конденсацией серной кислоты, в каком-либо оборудовании, установленном в канале дымового газа, в качестве потока топливного газа используется сероочищенный углеводородный газ, например, сероочищенный природный газ, из блока HDS. Кроме того, поток отходящего газа PSA может быть подогрет одним или несколькими подогревателями отходящего газа PSA, установленными выше по потоку относительно CAP, ниже по потоку относительно CAP, параллельно CAP или в комбинации вышеизложенного. За счет сероочистки топливного газа уровень серы в дымовом газе становится пренебрежимо малым, так что становится возможным уменьшение температуры дымового газа ниже точки росы серной кислоты без повреждения оборудования в низкотемпературном диапазоне и без использования нержавеющей стали.

За счет снижения допустимой температуры дымового газа становится возможной утилизация дополнительной тепловой энергии из дымового газа путем подогрева отходящего газа PSA. Поскольку температура отходящего газа PSA, выходящего из блока PSA, близка к температуре окружающей среды, например, 35°C, в раскрытых вариантах осуществления отходящий газ PSA может быть подогрет относительно условий окружающей среды с одновременным охлаждением дымового газа до температур,

которые намного ниже точки росы серной кислоты, с ограниченным риском образования конденсата серной кислоты.

В раскрытых вариантах осуществления один или несколько подогревателей отходящего газа PSA могут быть добавлены к системам SMR для подогрева отходящего газа PSA перед подачей отходящего газа PSA во множество горелок в установке реформинга. В одном варианте осуществления, в котором используется единственный подогреватель отходящего газа PSA, подогреватель отходящего газа PSA может быть установлен в положении относительно CAP, выбранном из группы, состоящей из положения выше по потоку, положения ниже по потоку или параллельного положения. В варианте осуществления, в котором используются несколько подогревателей отходящего газа PSA, подогреватели отходящего газа PSA могут быть установлены в положениях относительно CAP, выбранных из группы, состоящей из положения выше по потоку, положения ниже по потоку, параллельного положения и комбинаций вышеизложенного.

Кроме того, в раскрытых вариантах осуществления в качестве технологического газа и топливного газа могут быть использованы углеводороды, такие как природный газ или метан, и сероочистке подвергаются оба из технологического газа и топливного газа, тем самым может отсутствовать необходимость в поддержании всей системой температуры дымового газа ниже по потоку относительно нескольких ступеней теплообменников в канале дымового газа выше точки росы серной кислоты во избежание конденсации серной кислоты. Таким образом, температуру дымового газа ниже по потоку относительно нескольких теплообменников можно поддерживать без конденсации серной кислоты на CAP, подогревателях отходящего газа PSA, в случае их наличия, и любом другом оборудовании ниже по потоку относительно канала дымового газа.

В некоторых раскрытых вариантах осуществления температуру отходящего газа PSA можно повысить до температуры подогретого воздуха для горения, тогда как температуру дымового газа можно понизить аж до температуры точки росы воды или даже сильнее.

На фиг. 2 проиллюстрирована технологическая схема одного варианта осуществления отходящего газа PSA в системе SMR, в котором отходящий газ PSA подогревается горячим дымовым газом. В этом варианте осуществления подогреватель отходящего газа PSA установлен между CAP 218 и бойлером 214 дымового газа для подогрева отходящего газа PSA, и оба из технологического газа и топливного газа подвергаются сероочистке.

Как проиллюстрировано, углеводородный газ, например, природный газ, подогревается (не показано) и подается в блок 202 HDS, в котором из природного газа

удаляется сера. Природный газ затем разделяется на два потока. Первый поток используется в качестве топливного газа и подается во множество горелок установки 206 реформинга, и второй поток используется в качестве технологического газа. В необязательном варианте осуществления технологический газ может быть отправлен в установку 204 предреформинга для расщепления длинноцепочечных углеводородов в технологическом газе на легкие углеводороды (например, метан) для получения подвергнутого предреформингу технологического газа, содержащего увеличенное количество метана в технологическом газе, а также снижения риска осаждения углерода в установке 206 реформинга.

Природный газ может быть подвергнут сероочистке при помощи одного блока HDS, а затем разделен на два потока (т. е. на технологический газ и топливный газ). Однако специалисты в данной области техники также поймут, что природный газ также может подвергаться сероочистке при помощи двух блоков HDS по отдельности, где один блок HDS используется для сероочистки технологического газа, и второй блок HDS используется для сероочистки топливного газа. Возможности одного или двух блоков HDS являются подходящими для всех вариантов осуществления, раскрытых в настоящем документе.

Вслед за предреформингом технологического газа подвергнутый предреформингу технологический газ затем подается в установку 206 реформинга в присутствии пара для реформинга метана в синтез-газ. Установка 206 реформинга может содержать зону реакции, содержащую множество труб для реформинга, множество горелок и камеру сгорания, при этом зона горения выполнена с возможностью теплообмена с зоной реакции. Подвергнутый предреформингу технологический газ и технологический пар реагируют в трубах для реформинга с получением синтез-газа, содержащего  $\text{CO} + \text{H}_2$ . Горелки сжигают топливный газ в присутствии воздуха для горения в зоне горения с целью обеспечения тепла для эндотермической реакции и получения дымового газа. Синтез-газ выходит из установки 206 реформинга и попадает в реактор 208 сдвига в присутствии дополнительной воды для получения большего количества  $\text{H}_2$  за счет преобразования  $\text{CO}$  и пара в  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ . Синтез-газ ниже по потоку относительно реактора 208 сдвига охлаждается до температуры окружающей среды для отделения воды при помощи установки осушки синтез-газа (не показана) перед попаданием в блок 210 PSA. Блок 210 PSA отделяет  $\text{H}_2$  от смеси газов синтез-газа, содержащей  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , и т. д. Остаток смеси синтез-газа образует отходящий газ PSA, который в конечном итоге подается обратно в горелки установки 206 реформинга для использования в качестве топлива.

Дымовой газ, выходящий из установки 206 реформинга, направляется на различные

ступени теплообменников для утилизации тепла. В показанном варианте осуществления дымовой газ сначала направляется в НАР 212 с целью нагрева подогретого воздуха для горения, который был подогрет при помощи САР 218, образуя дополнительно нагретый воздух для горения. Дополнительно нагретый воздух для горения затем подается в горелки установки 206 реформинга в сочетании с сероочищенным топливным газом и отходящим газом PSA для сжигания в зоне горения установки 206 реформинга.

Охлажденный дымовой газ извлекается из НАР 212 и подается в FGB 214, где одновременно с дальнейшим охлаждением дымового газа генерируется пар (не показано). Пар может быть использован в качестве технологического пара. Дымовой газ ниже по потоку относительно FGB 214 дополнительно охлаждается и используется для подогрева отходящего газа PSA из блока 210 PSA в подогревателе 216 отходящего газа PSA перед направлением отходящего газа PSA в горелки установки 206 реформинга для использования в качестве топлива.

В некоторых вариантах осуществления при выходе из блока 210 PSA отходящий газ PSA может иметь температуру окружающей среды (т. е. приблизительно 35 °C). После подогрева отходящего газа PSA при помощи подогревателя 216 отходящего газа PSA температура нагретого отходящего газа PSA может повышаться до температуры дымового газа ниже по потоку относительно FGB 214. Дымовой газ ниже по потоку относительно подогревателя 216 отходящего газа PSA используется для нагрева холодного воздуха для горения при помощи САР 218, образуя подогретый воздух для горения, и подогретый воздух для горения затем направляется в НАР 212 для дополнительного нагрева. Как описано выше, дополнительно нагретый воздух для горения подается в горелки установки 206 реформинга для сжигания в них топливного газа и подогретого отходящего газа PSA. В этом варианте осуществления температура дымового газа ниже по потоку относительно САР 218 может быть снижена без конденсации серной кислоты, поскольку сера в образованном дымовом газе содержится в небольшом количестве или вовсе не содержится.

На фиг. 3 проиллюстрирована технологическая схема второго варианта осуществления системы SMR согласно настоящему изобретению, в которой для подогрева отходящего газа PSA используется один подогреватель отходящего газа PSA. Главным различием между двумя вариантами осуществления, проиллюстрированными на фиг. 3 и фиг. 2, является то, что подогреватель 216 отходящего газа PSA на фиг. 3 установлен ниже по потоку относительно САР 218, а не выше по потоку относительно САР 218. В этом варианте осуществления оба из технологического газа и топливного газа также подвергаются сероочистке.

На фиг. 4 проиллюстрирована технологическая схема третьего варианта

осуществления системы SMR согласно настоящему изобретению, в которой для подогрева отходящего газа PSA используется один подогреватель отходящего газа PSA. Главным различием между двумя вариантами осуществления, проиллюстрированными на фиг. 4 и фиг. 2, является то, что подогреватель 216 отходящего газа PSA установлен параллельно CAP 218 для подогрева отходящего газа PSA, а не выше или ниже по потоку относительно CAP 218. В этом варианте осуществления сероочистке подвергаются оба из технологического газа и топливного газа, и дымовой газ, выходящий из FGB 214, разделяется на два потока. Один поток используется для подогрева отходящего газа PSA из блока 210 PSA в подогревателе 216 отходящего газа PSA перед направлением отходящего газа PSA во множество горелок установки 206 реформинга; другой поток используется для подогрева холодного воздуха для горения при помощи CAP 218. После подогрева отходящего газа PSA при помощи подогревателя 216 отходящего газа PSA температура нагретого отходящего газа PSA может быть повышена до температуры дымового газа ниже по потоку относительно FGB 214. В этом варианте осуществления температура дымового газа ниже по потоку относительно CAP 218 или ниже по потоку относительно подогревателя 216 отходящего газа PSA может быть снижена без конденсации серной кислоты.

На фиг. 5 проиллюстрирована технологическая схема четвертого варианта осуществления системы SMR согласно настоящему изобретению, в которой для подогрева отходящего газа PSA используются два подогревателя отходящего газа PSA. Главным различием между двумя вариантами осуществления, проиллюстрированными на фиг. 5 и фиг. 2, является то, что используются два подогревателя (216 и 220) отходящего газа PSA, причем подогреватель 216 отходящего газа PSA находится выше по потоку относительно CAP 218, и подогреватель 220 отходящего газа PSA находится ниже по потоку относительно CAP 218. В этом варианте осуществления подогреватели 216 и 220 отходящего газа PSA установлены последовательно. Отходящий газ PSA сначала подогревается подогревателем 220 отходящего газа PSA, а затем направляется в подогреватель 216 отходящего газа PSA, где отходящий газ PSA дополнительно подогревается перед попаданием в горелки установки 206 реформинга для использования в качестве топлива.

На фиг. 6 проиллюстрирована технологическая схема пятого варианта осуществления системы SMR согласно настоящему изобретению, в которой для подогрева отходящего газа PSA используются два подогревателя отходящего газа PSA. Различие между вариантами осуществления по фиг. 6 и фиг. 2 заключается в том, что на фиг. 6, в дополнение к подогревателю 216 отходящего газа PSA, параллельно CAP 218 установлен

второй подогреватель 220 отходящего газа PSA.

На фиг. 7 проиллюстрирована технологическая схема шестого варианта осуществления системы SMR согласно настоящему изобретению, в которой для подогрева отходящего газа PSA используются два подогревателя отходящего газа PSA. Различие между вариантами осуществления по фиг. 7 и фиг. 4 заключается в том, что на фиг. 7, в дополнение к подогревателю 216 отходящего газа PSA, ниже по потоку относительно CAP 218 установлен второй подогреватель 220 отходящего газа PSA.

На фиг. 8 представлена блок-схема способа подогрева отходящего газа PSA для экономии природного газа за счет повышения теплового коэффициента полезного действия в системе SMR. На этапе 802 углеводородный газ (например, природный газ) подогревают, а затем подвергают сероочистке в блоке HDS для удаления серы в природном газе, образуя поток технологического газа и поток топливного газа путем разделения природного газа на два потока. В качестве альтернативы, на этом этапе природный газ может быть подогрет и разделен на два потока; один поток подвергают сероочистке в одном блоке HDS, образуя поток технологического газа; другой поток подвергают сероочистке в другом блоке HDS, образуя поток топливного газа. На этапе 804 поток технологического газа могут подвергать предреформингу в установке предреформинга для расщепления длинноцепочечных или тяжелых углеводородов, присутствующих в технологическом газе, на легкие углеводороды (например, метан), тем самым увеличивая количество метана в технологическом газе и предотвращая осаждение углерода, для получения подвергнутого предреформингу технологического газа. На этапе 806 подвергнутый предреформингу поток технологического газа могут подавать в установку реформинга, где в зоне реакции получают поток синтез-газа, и в зоне горения получают поток дымового газа. В некоторых вариантах осуществления зона реакции может содержать множество труб для реформинга, и зона горения может также содержать множество горелок, при этом зона горения выполнена с возможностью теплообмена с зоной реакции.

В некоторых вариантах осуществления смесь подвергнутого предреформингу технологического газа вступает в реакцию с технологическим паром в трубах для реформинга в зоне реакции установки реформинга, тем самым получая поток синтез-газа. Множество горелок установки реформинга сжигают топливный газ и отходящий газ PSA в присутствии окислителя (например, воздуха для горения) в зоне горения установки реформинга с целью обеспечения тепла для эндотермической реакции реформинга с получением из них дымового газа. В контексте настоящего документа воздух для горения может также содержать поток обогащенного кислородом газа или синтетический воздух.

В некоторых вариантах осуществления технологический пар может быть добавлен к потоку технологического газа перед попаданием потока технологического газа в установку предреформинга. Технологический пар также может быть добавлен к подвергнутому предреформингу технологическому газу перед попаданием подвергнутого предреформингу технологического газа в установку реформинга. На этапе 808 CO в потоке синтез-газа могут преобразовываться в диоксид углерода и водород в присутствии технологического пара в преобразователе сдвига для получения большего количества водорода.

Преобразованный поток синтез-газа может быть подвергнут осушке в установке осушки синтез-газа, а затем введен в блок PSA для получения продукта в виде потока водорода и потока отходящего газа PSA. Поток отходящего газа PSA может содержать  $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  и т. д., и подается обратно в установку реформинга для использования в качестве топлива. На этапе 810 дымовой газ, выходящий из установки реформинга, могут охлаждать за счет теплообмена с холодным воздухом для горения с целью подачи в горелки. Холодный воздух для горения может быть нагрет дымовым газом сначала в CAP, а затем в HAP, при этом между ними может быть установлен бойлер дымового газа для генерирования пара с целью его использования в качестве технологического пара.

На этапе 812 дымовой газ может быть дополнительно охлажден за счет теплообмена с потоком отходящего газа PSA, извлекаемым из блока PSA. На этом этапе поток отходящего газа PSA может быть подогрет одним или двумя подогревателями отходящего газа PSA, расположенными выше по потоку, ниже по потоку или параллельно CAP, или в комбинации вышеизложенного. В зависимости от расположения подогревателя (подогревателей) отходящего газа PSA, подогретый отходящий газ PSA перед попаданием в установку реформинга может иметь температуру вплоть до температуры дымового газа ниже по потоку относительно бойлера дымового газа или ниже по потоку относительно CAP.

Вследствие удаления серы в потоке технологического газа и потоке топливного газа, температура дымового газа после подогрева отходящего газа PSA может быть уменьшена ниже точки росы серной кислоты без конденсации серной кислоты в системе SMR, что способствует исключению коррозии оборудования, работающего в низкотемпературном диапазоне. В некоторых вариантах осуществления это преимущественно позволяет использовать углеродистую сталь вместо нержавеющей стали. На этапе 814 подогретый поток отходящего газа PSA может быть подан в горелки установки реформинга для использования в качестве топлива, при этом горелки сжигают подогретый отходящий газ PSA и топливный газ в присутствии воздуха для горения в зоне горения установки

реформинга, при этом воздух для горения подогревается в САР и НАР.

Хотя настоящее изобретение было описано в сочетании с его конкретными вариантами осуществления, очевидно, что многие альтернативы, модификации и вариации будут очевидны для специалистов в данной области техники в свете вышеизложенного описания. Соответственно, предполагается охватывание всех таких альтернатив, модификаций и вариаций, которые находятся в пределах сущности и широкого объема прилагаемой формулы изобретения. Настоящее изобретение может подходящим образом содержать, состоять из или по сути состоять из раскрытых элементов и может быть осуществлено на практике в отсутствие элемента, который не раскрыт. Кроме того, если присутствует словесное упоминание порядка, такое как первый и второй, его следует понимать в примерном смысле, а не в ограничительном смысле. Например, специалисты в данной области техники могут понять, что определенные этапы можно объединить в один этап.

Следует отметить, что в настоящем документе термины «тяжелый углеводород», «более тяжелый углеводород», «высший углеводород» и «длинноцепочечный углеводород» относятся к углеводороду  $C_2$  и  $C_{2+}$  и могут использоваться взаимозаменяемо.

Формы единственного числа включают ссылки на множественное число, если в контексте явно не указано иное.

Термины «приблизительно», или «примерно», или «около» в тексте или в формуле изобретения означают  $\pm 10\%$  относительно указанного значения.

В формуле изобретения термин «содержащий» является открытым переходным термином, который обозначает, что идентифицированные далее элементы формулы изобретения являются неисключительным перечнем, т. е. что угодно может быть дополнительно включено и оставаться в пределах объема термина «содержащий». Термин «содержащий» определен в настоящем документе как обязательно охватывающий более ограниченные переходные термины «состоящий по сути из» и «состоящий из»; термин «содержащий» может, следовательно, быть заменен термином «состоящий по сути из» или термином «состоящий из» и оставаться в пределах явно определенного объема термина «содержащий».

В формуле изобретения термин «обеспечение» определяется в значении предоставления, снабжения, обеспечения наличия или получения чего-либо. Этап может быть выполнен посредством любого участника, в отсутствие ясно выраженного языка в формуле изобретения, имеющего противоположный смысл.

Термины «необязательный» или «необязательно» означают, что описанные далее событие или обстоятельства могут произойти или не произойти. Описание включает

случаи, когда событие или обстоятельство происходит, и случаи, когда оно не происходит.

Диапазоны могут быть выражены в настоящем документе в виде величин от приблизительно одного конкретного значения и/или до приблизительно другого конкретного значения. Когда выражен такой диапазон, следует понимать, что другой вариант осуществления представляет собой величину от одного конкретного значения и/или до другого конкретного значения наряду со всеми комбинациями в пределах указанного диапазона.

Все ссылки, определенные в настоящем документе, включены таким образом в настоящую заявку посредством ссылки в их полном объеме, а также для конкретной информации, для которой они приведены.

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Улучшенная система генерирования водорода, содержащая:

один или несколько блоков гидросероочистки (HDS), выполненных с возможностью сероочистки потока углеводородного газа для получения потока технологического газа и потока сероочищенного топливного газа;

установку предреформинга, выполненную с возможностью приема потока технологического газа и преобразования тяжелых углеводородов в потоке технологического газа в метан для получения подвергнутого предреформингу технологического газа, при этом количество метана в подвергнутом предреформингу технологическом газе увеличено по сравнению с потоком технологического газа;

установку реформинга, содержащую зону горения и зону реакции, при этом зона горения находится в сообщении по текучей среде с блоком HDS и выполнена с возможностью приема потока сероочищенного топливного газа, созданного в результате HDS, при этом зона реакции находится в сообщении по текучей среде с установкой предреформинга и выполнена с возможностью приема подвергнутого предреформингу технологического газа, исходящего из установки предреформинга, при этом установка реформинга выполнена с возможностью получения потока синтез-газа в зоне реакции и дымового газа в зоне горения;

блок адсорбции при переменном давлении (PSA), выполненный с возможностью приема потока синтез-газа и получения потока водорода в качестве продукта и потока отходящего газа PSA; и

средства охлаждения дымового газа воздухом для горения и потоком отходящего газа PSA до температуры, которая ниже точки росы серной кислоты.

2. Система по п. 1, отличающаяся тем, что средства охлаждения дымового газа содержат подогреватель воздуха, выполненный с возможностью обеспечения теплообмена между дымовым газом и воздухом для горения так, что дымовой газ охлаждается, а воздух для горения нагревается.

3. Система по п. 1 или п. 2, отличающаяся тем, что средства охлаждения дымового газа содержат первый подогреватель отходящего газа PSA, выполненный с возможностью обеспечения теплообмена между дымовым газом и отходящим газом PSA так, что дымовой газ охлаждается, а отходящий газ PSA нагревается.

4. Система по п. 3, отличающаяся тем, что первый подогреватель отходящего газа PSA установлен выше по потоку относительно подогревателя воздуха.

5. Система по п. 3, отличающаяся тем, что первый подогреватель отходящего газа

PSA установлен ниже по потоку относительно подогревателя воздуха.

6. Система по п. 3, отличающаяся тем, что первый подогреватель отходящего газа PSA установлен параллельно подогревателю воздуха, так что первый подогреватель отходящего газа PSA выполнен таким образом, что ни принимает струю, ни отправляет ее непосредственно в подогреватель воздуха.

7. Система по п. 3, отличающаяся тем, что дополнительно содержит второй подогреватель отходящего газа PSA, при этом первый подогреватель отходящего газа PSA установлен выше по потоку относительно подогревателя воздуха, и второй подогреватель отходящего газа PSA установлен ниже по потоку относительно подогревателя воздуха.

8. Система по п. 3, отличающаяся тем, что дополнительно содержит второй подогреватель отходящего газа PSA, при этом первый подогреватель отходящего газа PSA установлен выше по потоку относительно подогревателя воздуха, и второй подогреватель отходящего газа PSA установлен параллельно подогревателю воздуха и ниже по потоку относительно первого подогревателя отходящего газа PSA.

9. Система по п. 3, отличающаяся тем, что дополнительно содержит второй подогреватель отходящего газа PSA, при этом первый подогреватель отходящего газа PSA установлен ниже по потоку относительно подогревателя воздуха, и второй подогреватель отходящего газа PSA установлен параллельно подогревателю воздуха и выше по потоку относительно первого подогревателя отходящего газа PSA.

10. Система по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что дополнительно содержит источник углеводорода, содержащий трубопровод природного газа.

11. Способ повышения термодинамического коэффициента полезного действия в системе генерирования водорода, причем способ включает следующие этапы:

сероочистку потока углеводородного газа в одном или нескольких блоках гидросероочистки (HDS) с образованием потока технологического газа и потока сероочищенного топливного газа;

предреформинг потока технологического газа в установке предреформинга в присутствии пара в условиях, эффективных для образования подвергнутого предреформингу потока технологического газа;

проведение реакции в отношении подвергнутого предреформингу потока технологического газа в присутствии пара в зоне реакции установки реформинга в условиях, эффективных для получения потока синтез-газа, при этом тепло для проведения реакции в отношении подвергнутого предреформингу потока технологического газа обеспечивают за счет сжигания потока сероочищенного топливного газа в присутствии

окислителя для горения в зоне горения установки реформинга, тем самым получая дымовой газ, при этом зону горения выполняют с возможностью теплообмена с зоной реакции;

введение потока синтез-газа в блок адсорбции при переменном давлении (PSA) в условиях, эффективных для получения потока водорода в качестве продукта и потока отходящего газа PSA; и

охлаждение дымового газа окислителем для горения и потоком отходящего газа PSA до температуры, которая ниже точки росы серной кислоты, для получения охлажденного дымового газа, при этом охлажденный дымовой газ не содержит серной кислоты.

12. Способ по п. 11, отличающийся тем, что этап охлаждения дымового газа окислителем для горения и потоком отходящего газа PSA дополнительно включает этап охлаждения дымового газа за счет теплообмена между дымовым газом и окислителем для горения в подогревателе окислителя.

13. Способ по п. 11, отличающийся тем, что этап охлаждения дымового газа окислителем для горения и потоком отходящего газа PSA дополнительно включает этап охлаждения дымового газа за счет теплообмена между дымовым газом и потоком отходящего газа PSA в по меньшей мере одном подогревателе отходящего газа PSA с образованием подогретого потока отходящего газа PSA, при этом подогретый поток отходящего газа PSA вводят в зону горения для сжигания в ней.

14. Способ по п. 13, отличающийся тем, что подогреватель отходящего газа PSA устанавливают выше по потоку относительно подогревателя окислителя, так что дымовой газ, выходящий из подогревателя отходящего газа PSA, имеет более высокую температуру, чем дымовой газ, выходящий из подогревателя окислителя.

15. Способ по п. 13, отличающийся тем, что подогреватель отходящего газа PSA устанавливают ниже по потоку относительно подогревателя окислителя, так что дымовой газ, выходящий из подогревателя отходящего газа PSA, имеет более низкую температуру, чем дымовой газ, выходящий из подогревателя окислителя.

16. Способ по п. 13, отличающийся тем, что подогреватель отходящего газа PSA устанавливают параллельно подогревателю окислителя, так что подогреватель отходящего газа PSA выполняют таким образом, что он ни принимает струю дымового газа, ни отправляет ее в подогреватель окислителя.

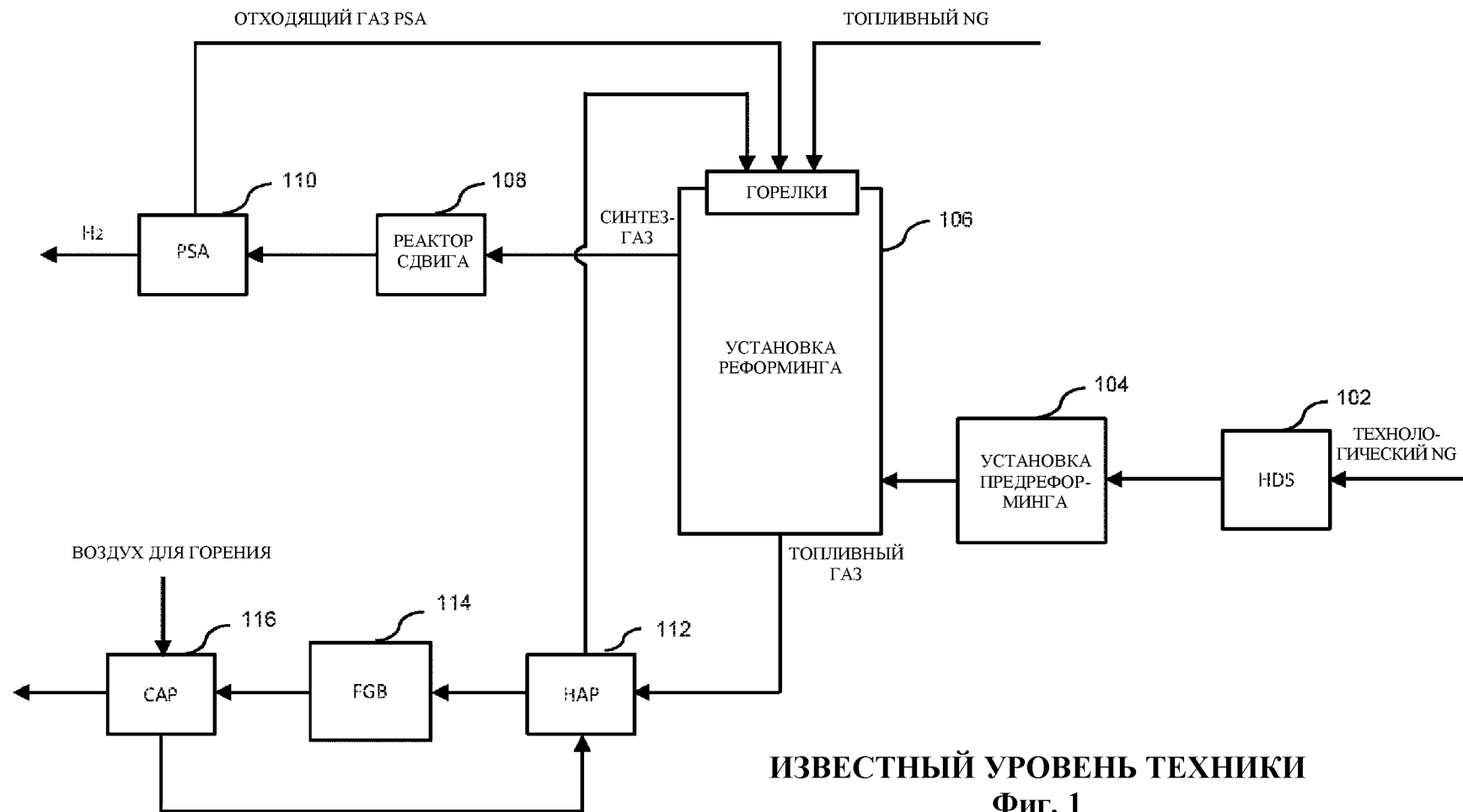
17. Способ по п. 13, отличающийся тем, что первый подогреватель отходящего газа PSA устанавливают выше по потоку относительно подогревателя окислителя, и второй подогреватель отходящего газа PSA устанавливают ниже по потоку относительно

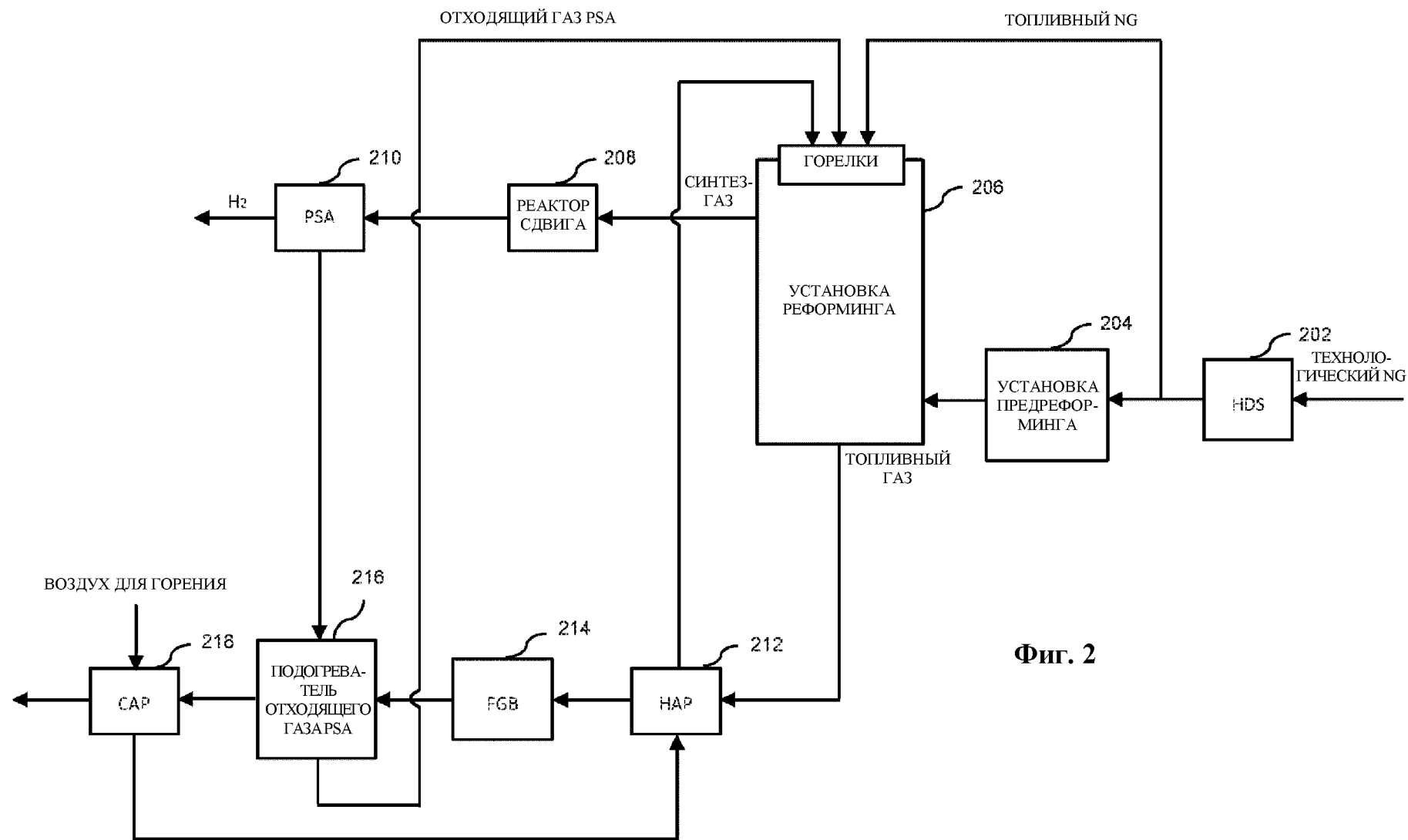
подогревателя окислителя.

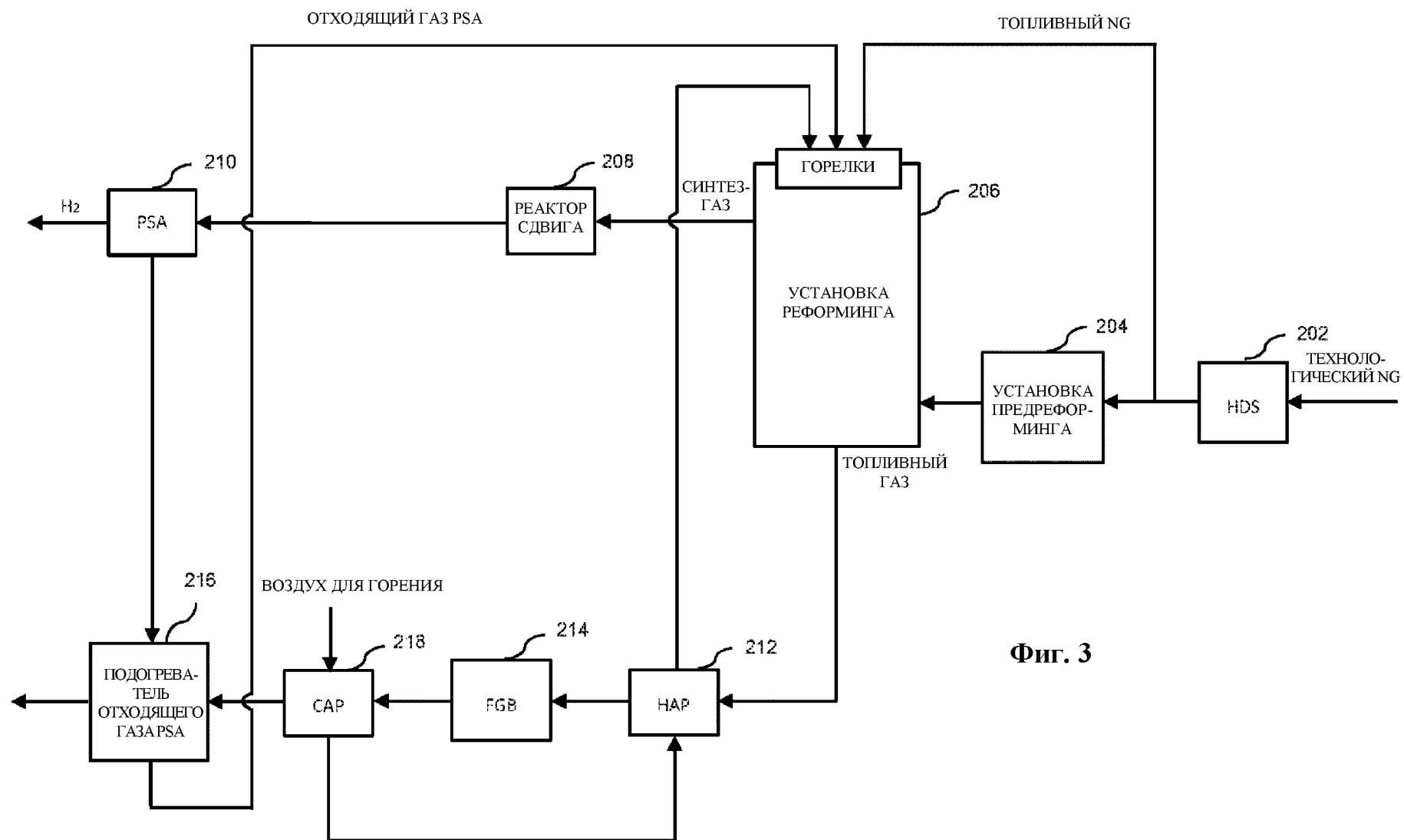
18. Способ по п. 13, отличающийся тем, что первый подогреватель отходящего газа PSA устанавливают выше по потоку относительно подогревателя окислителя, и второй подогреватель отходящего газа PSA устанавливают параллельно подогревателю окислителя и ниже по потоку относительно первого подогревателя отходящего газа PSA.

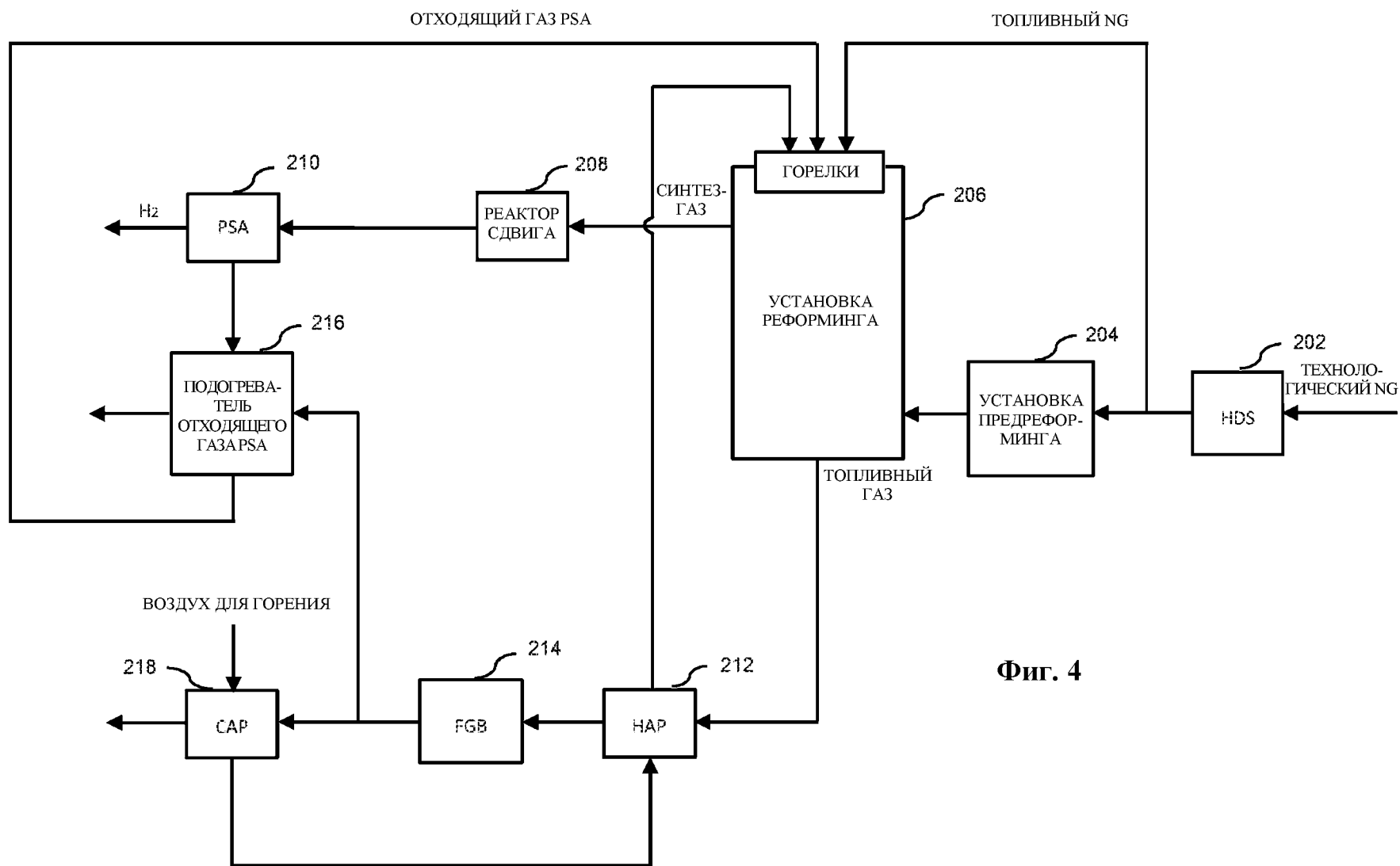
19. Способ по п. 11, отличающийся тем, что первый подогреватель отходящего газа PSA устанавливают ниже по потоку относительно подогревателя окислителя, и второй подогреватель отходящего газа PSA устанавливают параллельно подогревателю окислителя и выше по потоку относительно первого подогревателя отходящего газа PSA.

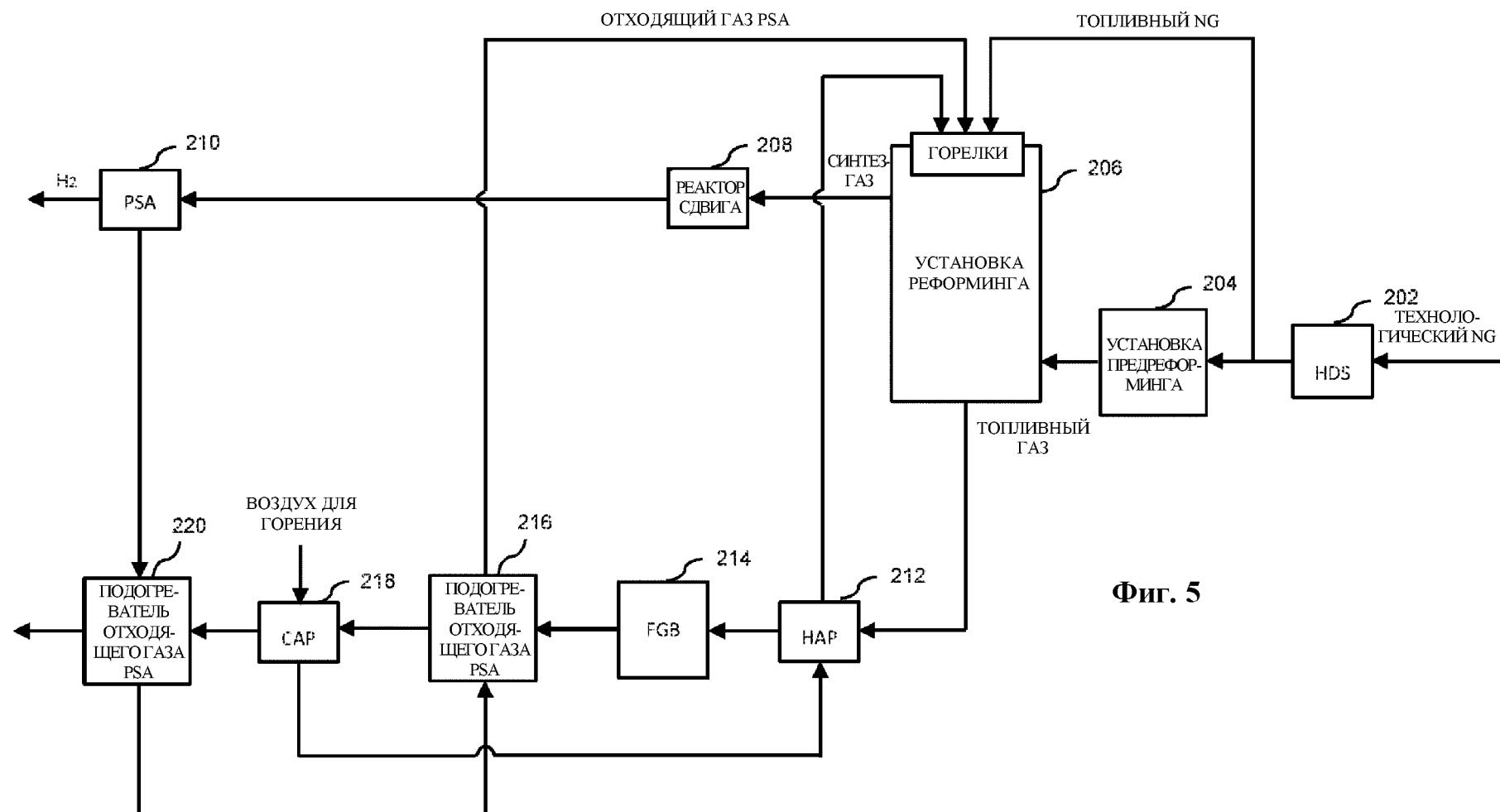
20. Способ по любому из пп. 11–19, отличающийся тем, что углеводород представляет собой природный газ, и окислитель для горения представляет собой воздух.



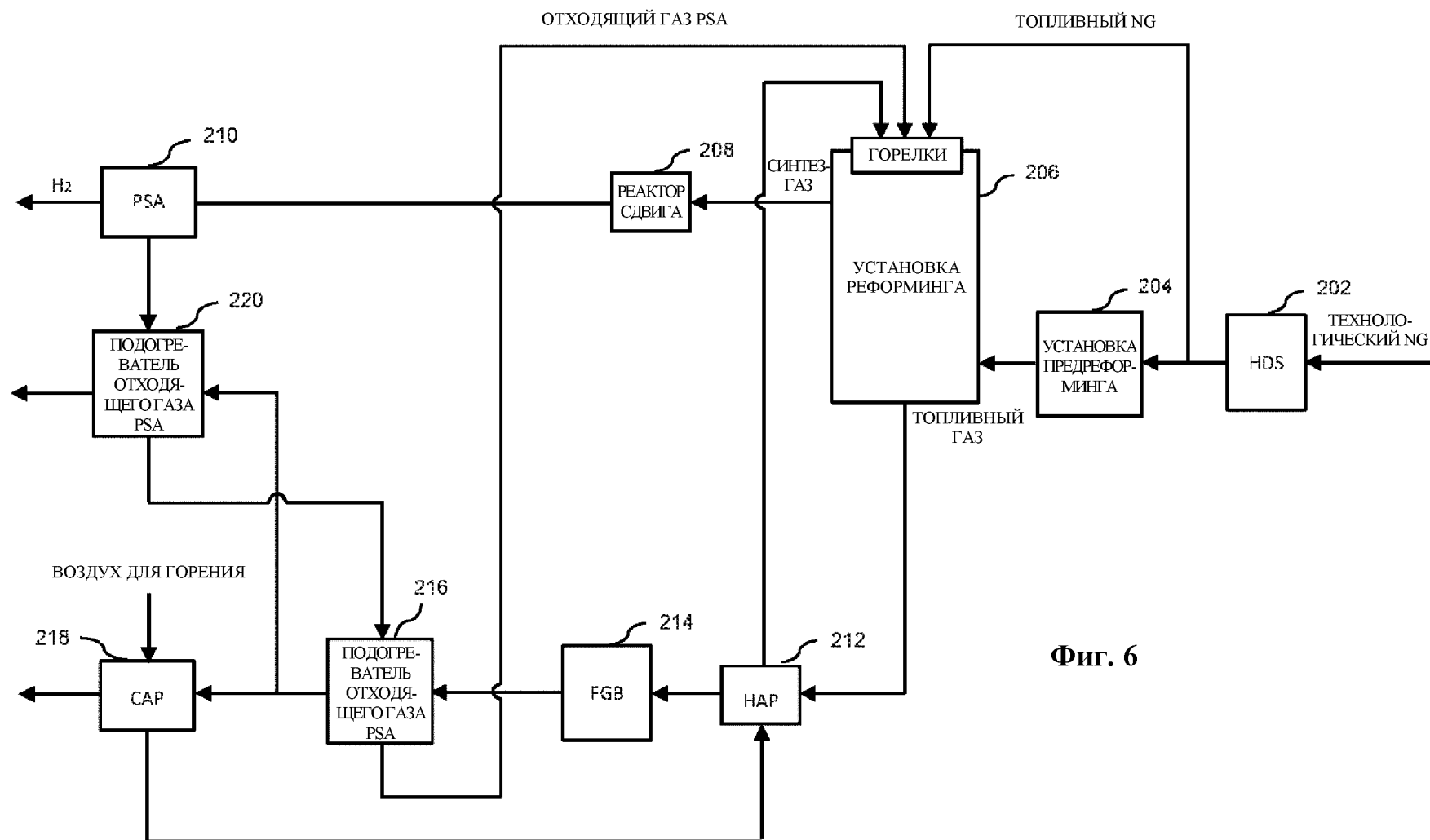


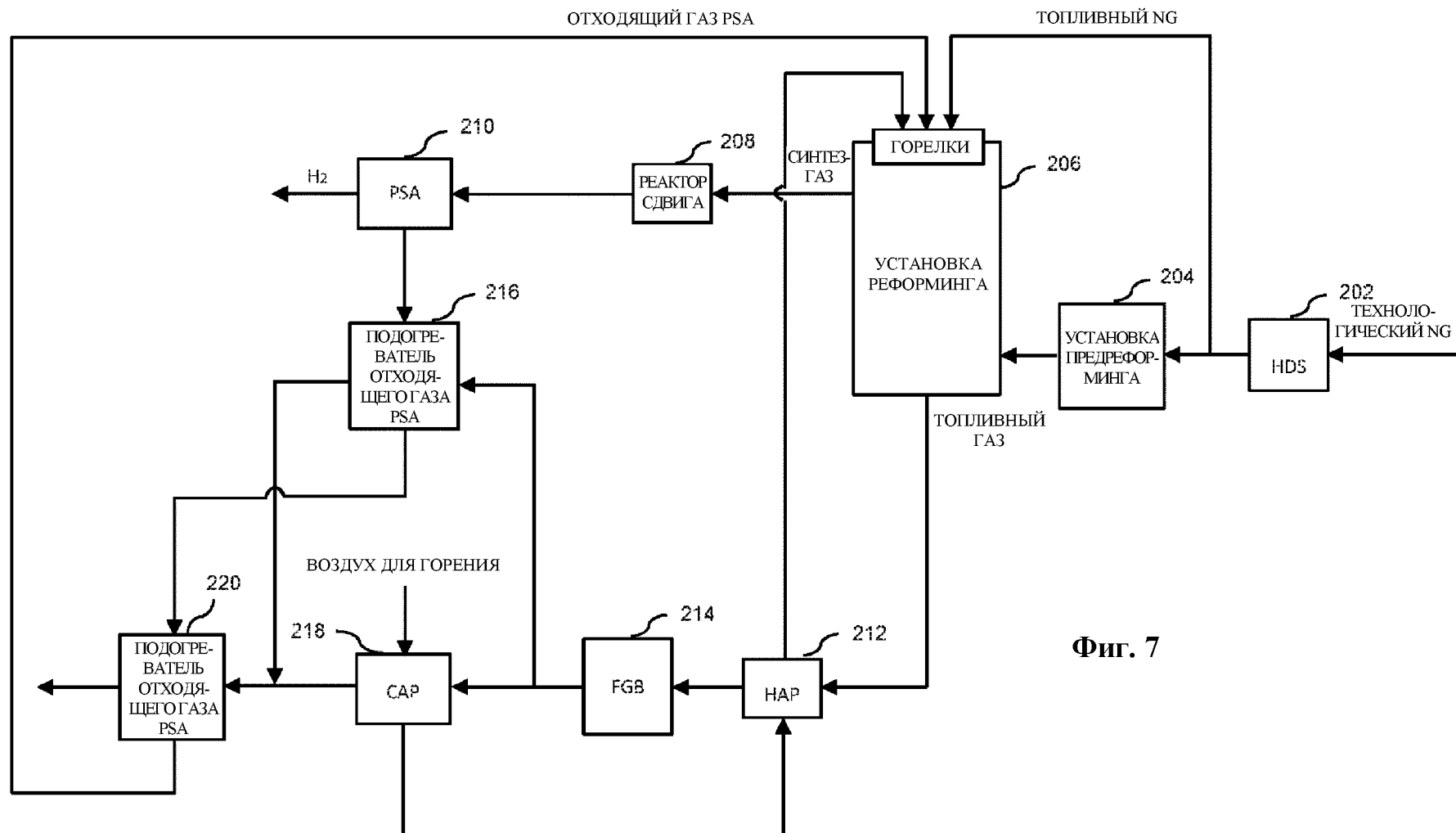






Фиг. 5





Фиг. 7



Фиг. 8