

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039539**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.02.08

(21) Номер заявки
201991115

(22) Дата подачи заявки
2017.11.09

(51) Int. Cl. **F01K 13/00** (2006.01)
F01K 23/10 (2006.01)
F02C 3/34 (2006.01)
F02C 6/18 (2006.01)
C10J 3/72 (2006.01)
F02C 3/28 (2006.01)

(54) СПОСОБ ВЫРАБОТКИ ЭНЕРГИИ С ИНТЕГРИРОВАННЫМ ПРОИЗВОДСТВОМ ВОДОРОДА

(31) 62/419,552

(32) 2016.11.09

(33) US

(43) 2019.11.29

(86) PCT/IB2017/057017

(87) WO 2018/087694 2018.05.17

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
8 РИВЕРЗ КЭПИТЛ, ЛЛК (US)

(72) Изобретатель:
**Аллам Родни Джон (GB), Навид
Рафати (US)**

(74) Представитель:
**Веселицкая И.А., Веселицкий М.Б.,
Кузенкова Н.В., Каксис Р.А., Белоусов
Ю.В., Куликов А.В., Кузнецова Е.В.,
Соколов Р.А., Кузнецова Т.В. (RU)**

(56) US-A1-2013205746
US-A1-2007130957
DE-A1-102009032718
WO-A2-2009105305
US-A-4725380

(57) В изобретении описаны системы и способы, эффективные для производства энергии. В частности, цикл выработки энергии, в котором в качестве рабочей текучей среды используется CO₂, может выполняться с одновременным производством водорода. Достоинством такого решения является улавливание по существу всего углерода, возникающего при сжигании топлива в установках выработки энергии и производства водорода, в форме диоксида углерода. Кроме того, получаемый водород (дополнительно смешанный с азотом, полученным в установке разделения воздуха) может быть подан в качестве топлива в установку с газовой турбиной комбинированного цикла для дополнительного получения энергии без каких-либо выбросов CO₂ в атмосферу.

B1

039539

039539

B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к системам и способам выработки энергии, в которых цикл выработки энергии, использующий циркулирующую текучую среду на основе CO_2 , может быть сконфигурирован для одновременного производства водорода.

Уровень техники

Водород, например, используемый в топливных элементах, издавна рассматривался в качестве желательного источника энергии ввиду его чистого преобразования в источник аккумулируемой энергии. Например, водород может использоваться в качестве топлива в электрических транспортных средствах, в которых используются топливные элементы, подсоединенные к электрическим аккумуляторам большой емкости. Достоинством использования водорода в качестве топлива является возможность исключения выбросов CO_2 , NO_x , CO и углеводородов, то есть в этом случае существенно уменьшается загрязнение воздуха. Однако любой способ построения мировой экономики на основе водорода потребует производства очень больших количеств этого газа. Кроме того, применяемый способ производства водорода должен обеспечивать как низкие затраты производства, так и улавливание почти 100% CO_2 , образующегося при сжигании используемого ископаемого топлива.

Достоинством использования водорода в качестве топлива может быть также уменьшение или исключение образования диоксида углерода, связанного с более традиционными способами выработки энергии. Например, водород может быть разбавлен азотом и/или паром и использоваться в качестве топлива в системе выработки энергии с газовой турбиной комбинированного цикла.

Системы выработки энергии с газовой турбиной комбинированного цикла являются основным источником электрической энергии во всем мире ввиду их способности производить энергию из природного газа с КПД порядка 60% (для топлива с низшей теплотворной способностью). Несмотря на приемлемую эффективность работы такие системы все-таки проблематичны, поскольку они выбрасывают в атмосферу углерод в форме диоксида углерода. Для решения этой проблемы можно осуществлять работу газовой турбины с использованием CO_2 , вместо воздуха, в качестве рабочей среды, путем рециркуляции выхлопного потока турбины, содержащего CO_2 , с его охлаждением и подачей получаемого потока CO_2 на вход группы компрессоров газовой турбины. В этом случае также возникает проблема, заключающаяся в том, что топливо должно сжигаться в чистом кислороде для получения только CO_2 и воды, в качестве продуктов горения, и в этом случае необходима дополнительная станция разделения воздуха, которая снижает КПД системы. Для отделения CO_2 от выхлопного потока газовой турбины часто используются процессы мокрой очистки газа с использованием химических и/или физических растворителей, однако такие процессы могут обеспечивать неоднозначные результаты, и в этом случае также снижается КПД системы ввиду дополнительных затрат на системы очистки выхлопного потока (капитальные и эксплуатационные расходы). Как уже указывалось, можно исключить выбросы углерода путем использования водорода в качестве топлива в газовой турбине, однако такой подход требует надежного источника водорода, который предпочтительно обеспечивается без выделения CO_2 . Ввиду потребности в использовании водорода в качестве топлива существует необходимость в средствах обеспечения водородного топлива с низкими затратами и по существу без выбросов CO_2 в атмосферу.

Сущность изобретения

В настоящем изобретении предлагается способ выработки энергии с повышенной эффективностью за счет комбинации с производством водорода, включающий: производство энергии в установке выработки энергии, включающее: сжигание первого углеводородного топлива в первой камере сгорания с окислителем в присутствии потока рециркулируемого CO_2 под давлением в камере сгорания с получением потока продуктов горения, содержащего CO_2 ; расширение потока продуктов горения, содержащего CO_2 , в турбине, так что вырабатывается энергия и формируется выхлопной поток турбины, содержащий CO_2 ; охлаждение выхлопного потока турбины, содержащего CO_2 , в рекуперативном теплообменнике; отделение CO_2 от любых других компонентов выхлопного потока турбины с получением потока, содержащего рециркулируемый CO_2 ; повышение давления потока, содержащего рециркулируемый CO_2 , до величины, равной по существу давлению в камере сгорания; нагрев по меньшей мере части сжатого потока рециркулируемого CO_2 в рекуперативном теплообменнике, используя тепло, отбираемое от выхлопного потока турбины, и также нагрев по меньшей мере части сжатого потока рециркулируемого CO_2 , используя избыточное тепло, выделяющееся при производстве водорода, для обеспечения нагретого потока, содержащего рециркулируемый CO_2 ; и направление нагретого потока, содержащего рециркулируемый CO_2 , в первую камеру сгорания; и получение водорода в установке производства водорода, включающее: пропускание потока второго углеводородного топлива через реактор частичного окисления для формирования потока синтез-газа; и обработку синтез-газа с получением потока по существу чистого водорода и потока отходов, содержащего по меньшей мере оксид углерода, причем указанную обработку синтез-газа осуществляют так, что образуется избыточное тепло, используемое для нагрева по меньшей мере части сжатого потока рециркулируемого CO_2 в установке выработки энергии, причем обработка синтез-газа включает обработку в одном или более реакторах конверсии, так что тепло, высвобождаемое при осуществлении реакции сдвига в одном или более реакторах конверсии, пригодно для использования в качестве избыточного тепла для нагрева по меньшей мере части сжатого потока рециркулируемого CO_2

в установке выработки энергии.

Таким образом за счет предлагаемой интеграции тепло от производства водорода может быть использовано для повышения эффективности способа производства электроэнергии за счет увеличения количества тепла, доступного для потока рециркулируемого CO_2 .

В частных вариантах осуществления заявляемого способа температура избыточного тепла, образующегося при обработке синтез-газа, ниже приблизительно 400°C .

Способ может дополнительно включать направление, по меньшей мере, оксида углерода из потока отходов в первую камеру сгорания.

Обработка синтез-газа может включать его пропускание через реактор риформинга, который выполнен с возможностью приема потока второго газообразного углеводородного топлива и потока нагретой воды.

Один или более из потока второго углеводородного топлива, пропускаемого через реактор частичного окисления, потока второго углеводородного топлива, принимаемого реактором риформинга, и потока нагретой воды, который принимается реактором риформинга, могут быть нагреты во вспомогательном теплообменнике, использующем тепло, передаваемое из выхлопного потока турбины, содержащего CO_2 .

Обработка синтез-газа может включать пропускание синтез-газа после риформинга в реакторе риформинга через реактор конверсии и далее через теплообменник потока конверсии.

Поток углеводородного топлива может подаваться в одно или в оба из камеры сгорания с частичным окислением и реактора риформинга по линии углеводородного топлива, которая проходит через теплообменник потока конверсии.

Поток нагретой воды, принимаемой в реакторе риформинга, может обеспечиваться по линии воды, которая проходит через теплообменник потока конверсии.

Способ может включать также пропускание потока, выходящего из теплообменника потока конверсии, через влагоотделитель для удаления воды и формирования потока неочищенного водорода, содержащего водород и загрязняющие примеси.

Способ может включать также пропускание потока неочищенного водорода через установку адсорбции с колебаниями давления для получения на ее выходе по существу чистого водорода и потока отходов.

Давление потока отходов может быть повышено до величины, подходящей для его подачи в камеру сгорания установки выработки энергии, и затем направляют в эту камеру сгорания.

Установка выработки энергии может содержать дополнительный теплообменник для нагрева потока рециркулируемого CO_2 одним или несколькими находящимися под давлением потоками из установки выработки энергии.

Способ может включать также пропускание нагретого потока из установки производства водорода через дополнительный теплообменник для обеспечения избыточного тепла, используемого для нагрева по меньшей мере части сжатого потока рециркулируемого CO_2 .

По меньшей мере часть выхлопного потока турбины, содержащего CO_2 , может быть направлена через вторую камеру сгорания с потоком первого углеводородного топлива и кислорода, так что первое углеводородное топливо сжигается для обеспечения дополнительного тепла для по меньшей мере части выхлопного потока турбины, содержащего CO_2 .

По меньшей мере часть дополнительного тепла, обеспечиваемого для по меньшей мере части выхлопного потока турбины, содержащего CO_2 , может обеспечиваться для одного или нескольких потоков в установке производства водорода.

Способ может включать также выработку энергии в газовой турбине, которая отделена от установки выработки энергии, причем по меньшей мере часть по существу чистого водорода сжигают в газовой турбине для получения энергии.

Далее будут приведены дополнительные сведения и примеры, которые могут не заявляться в качестве притязаний настоящего изобретения, но имеют к нему отношение и могут быть полезны для его лучшего понимания и раскрытия.

В общем, в настоящем изобретении раскрываются системы и способы выработки энергии совместно с производством водорода. В частности, выработка энергии (напр., электрической энергии) и производство водорода может осуществляться одновременно с использованием сжигания углеводородного топлива. Более конкретно, углеводородное топливо может сжигаться для обеспечения продуктов горения, которые содержат и/или преобразуются в водород. Кроме того, водород может быть произведен по существу с нулевыми выбросами углерода в атмосферу, и водород может использоваться в качестве топлива для получения энергии.

В некоторых вариантах могут использоваться системы и способы производства водорода (H_2) и оксида углерода (CO) с использованием кислорода для частичного окисления углеводородного топлива, с катализатором или без катализатора. Например, может использоваться некаталитический реактор частичного окисления (ЧО или ЧО, от англ. Partial OXidation) или каталитический автотермический реактор (КАТР или АТР, от англ. Auto-Thermal Reactor). После частичного окисления углеводородного топлива

может использоваться реактор риформинга, нагреваемый потоком газа, который подсоединен последовательно или параллельно с реактором ЧО или КАТР для производства дополнительного H_2 и CO , то есть синтез-газа, путем использования существенного тепла выходного потока системы реактора ЧО и/или КАТР для обеспечения тепла для эндотермических реакций риформинга пара с природным газом в присутствии катализатора в реакторе риформинга.

В соответствующих системах и способах может использоваться избыточное тепло, выделяющееся в установке производства водорода (напр., с температурой ниже $400^\circ C$) для обеспечения подачи дополнительного тепла в систему выработки энергии. Достоинством такого технического решения является то, что дополнительное тепло способствует достижению высокого КПД получения электрической энергии.

В других вариантах обеспечивается тепло, необходимое для перегрева одного или обоих из потока топлива (напр., природного газа) и потока пара, подаваемого в реактор получения синтез-газа $H_2 + CO$. Этого можно достичь, например, путем использования тепла, отбираемого от выхлопного потока турбины системы выработки энергии.

В других системах и способах может использоваться система адсорбции с колебаниями давления (АКД или PSA, от англ. Pressure Swing Adsorption) для отделения чистого водорода высокого давления от охлажденного потока неочищенного водорода. Это может быть реализовано, например, после преобразования CO для получения H_2 с помощью каталитической реакции сдвига (конверсии) с паром.

В дополнительных вариантах может обеспечиваться улавливание по существу всего углерода, имеющегося в топливе для установки производства водорода. Например, это может осуществляться путем повышения давления газообразных отходов на выходе системы АКД и использования их в качестве части газообразного топлива для системы и способа цикла выработки энергии, в которых CO_2 извлекается из охлажденного выхлопного потока турбины.

Если это необходимо, часть или весь кислород, используемый в системе и способе цикла выработки энергии, может обеспечиваться из криогенной установки разделения воздуха или из камеры сгорания топлива в кислороде с мембраной переноса ионов кислорода, в которую подается воздух низкого давления. Установка производства водорода может использовать поток газообразного кислорода высокого давления (до 105 бар), подаваемого в реактор ЧО и/или КАТР, с получением, по существу, чистого водорода с давлением 95 бар из системы АКД. Для обеспечения кислорода особенно полезной может быть криогенная установка разделения воздуха, подающая кислорода высокого давления.

Кроме того, если это необходимо, может быть использована вторая камера сгорания топлива в кислороде для нагрева выхлопного потока турбины, чтобы обеспечивать предварительный нагрев одного или более из потока топлива для установки производства H_2 , потока кислорода и потока пара. Для этого может обеспечиваться поток газообразного кислорода с давлением выхлопного потока турбины, однако предпочтительно кислорода может быть разбавлен CO_2 в системе подачи горелки O_2 для регулирования адиабатической температуры пламени. Второй альтернативный вариант заключается в использовании камеры сгорания с ионитовой мембраной, в которую подается предварительный нагретый воздух низкого давления, для нагрева выхлопного потока турбины с использованием предварительно нагретого потока природного газа, смешанного с выхлопным потоком турбины, который будет сгорать с диффундирующим кислородом и обеспечивает необходимый интенсивный нагрев потока природного газа и потока подаваемого пара для реактора синтез-газа.

Может использоваться система или установка выработки энергии, которая может быть сконфигурирована для одновременного получения энергии и производства водорода. В частности, система может включать камеру (устройство) сгорания; рекуперативный теплообменник; влагоотделитель; компрессор; и интегрированную систему или установку производства водорода.

В одном или в нескольких вариантах может обеспечиваться способ выработки энергии. В частности, способ может включать

сжигание углеродосодержащего топлива в первой камере сгорания с кислородом в присутствии потока рециркулируемого CO_2 под давлением камеры сгорания для обеспечения потока продуктов горения, содержащего CO_2 ;

расширение потока продуктов горения в турбине, в результате чего вырабатывается энергия и формируется выхлопной поток турбины, содержащий CO_2 ;

охлаждение выхлопного потока турбины, содержащего CO_2 , в рекуперативном теплообменнике; отделение CO_2 от любых других компонентов выхлопного потока турбины для обеспечения потока рециркулируемого CO_2 ;

повышение давления потока рециркулируемого CO_2 до величины, равной по существу давлению в камере сгорания;

удаление CO_2 , образующегося в результате сгорания углерода в углеводородном или углеродосодержащем топливе, из рециркулируемого потока;

нагрев потока находящегося под давлением рециркулируемого CO_2 в рекуперативном теплообменнике, причем тепло отбирается от выхлопного потока турбины, и/или подается внешнее тепло, с температурой, не превышающей примерно $400^\circ C$;

пропускание дополнительно (но не обязательно) подогретого углеродосодержащего топлива (и дополнительно (но не обязательно) кислорода и/или пара) через реактор ЧО или КАТР и затем дополнительно (но не обязательно) через реактор РПГ для формирования потока синтез-газа, который может, в частности, содержать H_2 и CO ;

охлаждение синтез-газа для получения пара высокого давления;

пропускание синтез-газа через один или более каталитических реакторов конверсии, обеспечивающих преобразование CO и H_2O в H_2 и CO_2 ;

отделение H_2 от потока синтез-газа; и направление остального газообразного топлива после отделения H_2 от потока синтез-газа в одну или в обе из первой камеры сгорания и второй камеры сгорания.

Следует понимать, что в вышеописанном способе не все указанные стадии должны выполняться в каждом возможном варианте. В некоторых случаях одна или более стадий могут быть необязательными, и специалист в технике, ознакомившийся с настоящим описанием, сможет предложить различные возможные комбинации стадий, которые могут быть выполнены в отдельных вариантах.

В дополнение к вышеизложенному раскрыты системы и способы могут быть также определены в отношении дополнительных элементов и конфигураций. Например, может применяться одно или несколько из следующих положений.

В частности, производство водорода может осуществляться с использованием по меньшей мере двух реакторов, таких как реактор частичного окисления и реактор риформинга, нагреваемый потоком газа.

Для высокотемпературного нагрева подаваемого потока углеводородного топлива и/или потока пара для использования при производстве синтез-газа может использоваться тепло, выделяющееся в цикле выработки энергии. В частности, тепло может быть отобрано по меньшей мере от части выхлопного потока турбины цикла выработки энергии.

Водород может быть отделен от одного или более компонентов отходов в многослойной установке адсорбции с колебаниями давления.

Давление одного или более компонентов отходов, отделенных от водорода, может быть повышено, и они могут быть использованы как часть топлива в цикле выработки энергии.

По существу, весь углерод, получаемый из углеводородного топлива, используемого в системе и способе производства водорода, может быть извлечен в форме потока CO_2 высокого давления, который может быть пригоден для подачи в трубопровод CO_2 .

По существу, все низкотемпературное тепло (то есть, тепло с температурой выше температуры окружающей среды, но ниже примерно $400^\circ C$), которое выбрасывается из установки производства водорода, может быть использовано в цикле производства энергии.

В одном или в нескольких вариантах может обеспечиваться интеграция производства водорода из топлива (например, из природного газа), улавливания по существу всего CO_2 , образующегося из углерода, содержащегося в топливе, и эффективного перераспределения тепла между установкой выработки энергии и установкой производства водорода. В предпочтительных вариантах такая интеграция может обеспечивать получение электрической энергии из топлива с высоким КПД (например, более 60% для нижней теплотворной способности топлива), с почти нулевыми выбросами CO_2 в атмосферу и со стоимостью получения электричества, по существу, аналогичной стоимости в известных системах, в которых не обеспечивается частичное или полное улавливание CO_2 .

В некоторых вариантах может использоваться система выработки энергии, содержащая установку выработки энергии, выполненную для непрерывного сжатия, нагрева, расширения, охлаждения и рециркуляции рабочей текучей среды CO_2 без выбросов CO_2 в атмосферу;

установку производства водорода, содержащую камеру сгорания с частичным окислением, выполненную для формирования потока синтез-газа, и

устройство разделения, выполненное для отделения H_2 от потока синтез-газа; и

установку с газовой турбиной комбинированного цикла, выполненную для приема и сжигания H_2 , получаемого из установки производства водорода.

В соответствии с вышеизложенным может обеспечиваться способ выработки энергии и интегрированный способ производства H_2 , включающие сжигание газообразного топлива в камере сгорания вместе с, по существу, чистым O_2 при повышенном давлении в присутствии рециркулируемого нагретого CO_2 для формирования потока продуктов горения; расширение потока продуктов горения в турбине до более низкого давления для получения мощности на валу и формирования выхлопного потока турбины; охлаждение выхлопного потока турбины в рекуперативном теплообменнике для формирования потока охлажденного выхлопного потока турбины с нагревом потока рециркулируемого CO_2 для формирования потока нагретого рециркулируемого CO_2 ; дополнительно (но не обязательно) добавление тепла с температурой, не превышающей примерно $400^\circ C$, от внешнего источника в поток рециркулируемого CO_2 ; отделение сконденсированной воды от охлажденного выхлопного потока турбины для обеспечения потока рециркулируемого CO_2 и повышение давления потока рециркулируемого CO_2 до величины, подходящей для подачи в камеру сгорания; причем применяются одно или несколько из нижеуказанных условий:

один или оба из потока углеводородного или углеродосодержащего топлива и потока пара, который подается в реактор синтеза H_2 , нагревают с использованием тепла, передаваемого от выхлопного потока турбины; расход топлива, подаваемого в камеру сгорания турбины, и температуру на входе турбины увеличивают для обеспечения дополнительной энергии, вырабатываемой турбиной, а также тепла, необходимого для подогрева углеводородного или углеродосодержащего топлива и пара, подаваемых в реакторы установки производства H_2 , причем температура выхлопного потока турбины, поступающего в рекуперативный теплообменник, по существу такая же, как и в случае автономного цикла выработки энергии с использованием CO_2 в качестве рабочей текучей среды; избыточное тепло из установки производства H_2 с температурой, не превышающей примерно $400^\circ C$, передают из этой установки потоку рециркулируемого CO_2 ; водород отделяют от суммарного потока неочищенного H_2 в установке производства H_2 после конверсии CO для получения H_2 в одном или в нескольких каталитических реакторах конверсии CO с последующим охлаждением до температуры, близкой к температуре окружающей среды, и удалением жидкой воды; давление газообразных отходов, которые могут использоваться в качестве топлива, остающихся в установке производства H_2 после отделения H_2 , повышают до величины, подходящей для их подачи в камеру сгорания; отделение H_2 в установке производства H_2 выполняют на нескольких стадиях; отделение H_2 в установке производства H_2 включает промежуточное удаление CO_2 и каталитическую конверсию CO для получения H_2 ; используют вторую камеру сгорания, в которой используется, по существу, чистый кислород и газообразное топливо вместе по меньшей мере с частью выхлопного потока турбины для обеспечения по меньшей мере части тепла, необходимого для подогрева углеводородного или углеродосодержащего топлива и пара, подаваемых в реакторы установки производства H_2 ; обеспечивают нагретую воду под давлением и/или потока пара с температурой ниже $400^\circ C$ и осуществляют передачу избыточного тепла из установки производства H_2 потоку рециркулируемого CO_2 ; соединяют H_2 , полученный в установке производства H_2 , с N_2 и/или с паром для получения газообразного топлива, подходящего для сжигания в газовой турбине для выработки энергии.

В частности, может использоваться система выработки энергии совместно с производством водорода, содержащая установку выработки энергии, в которой диоксид углерода под давлением расширяется для выработки энергии; установку производства водорода, в которой углеводородное топливо частично окисляется для получения синтез-газа, из которого отделяется водород; и один или несколько компонентов оборудования, выполненных для пропускания одного или нескольких потоков между установкой выработки энергии и установкой производства водорода.

В других вариантах вышеуказанная система выработки энергии вместе с производством водорода может быть также определена в отношении одного или нескольких следующих положений, которые могут быть объединены в любом количестве и любом порядке.

Установка выработки энергии может содержать камеру сгорания, выполненную для приема углеводородного топлива и кислорода и получения на ее выходе нагретого потока, содержащего, по меньшей мере, находящийся под давлением диоксид углерода; турбину, выполненную для приема и расширения нагретого потока, содержащего находящийся под давлением диоксид углерода из камеры сгорания, для получения энергии и формирования нагретого потока, содержащего расширенный диоксид углерода; рекуперативный теплообменник, выполненный для приема нагретого потока, содержащего расширенный диоксид углерода, и формирования охлажденного потока, содержащего диоксид углерода; устройство разделения, выполненное для приема охлажденного потока, содержащего диоксид углерода, из рекуперативного теплообменника и обеспечения потока диоксида углерода; и компрессор, выполненный для приема потока диоксида углерода из устройства разделения и сжатия диоксида углерода.

Установка производства водорода может содержать камеру сгорания с частичным окислением для приема кислорода и части углеводородного топлива и получения на ее выходе синтез-газа; установку риформинга, сообщающуюся по текучей среде (т.е. с возможностью прохода текучей среды) с камерой сгорания частичного окисления и выполненную для приема синтез-газа из камеры сгорания частичного окисления и для приема части углеводородного топлива; реактор конверсии, сообщающийся по текучей среде с установкой риформинга; теплообменник потока конверсии, сообщающийся по текучей среде с реактором конверсии; устройство разделения, сообщающееся по текучей среде с теплообменником потока конверсии и установку адсорбции с колебаниями давления, сообщающуюся по текучей среде с устройством разделения, причем установка адсорбции с колебаниями давления выполнена для получения на ее выходе потока по существу чистого водорода.

Углеводородное топливо может подаваться в камеру сгорания с частичным окислением и в реактор риформинга по линии углеводородного топлива, которая проходит через теплообменник потока конверсии.

Линия углеводородного топлива может проходить через вспомогательный теплообменник, выполненный для приема и охлаждения нагретого потока, содержащего расширенный диоксид углерода, выходящий из турбины установки выработки энергии.

Система может также содержать линию воды, которая может быть выполнена для направления воды в реактор риформинга.

Линия воды может проходить через теплообменник потока конверсии.

Линия воды может проходить через вспомогательный теплообменник, выполненный для приема и охлаждения нагретого потока, содержащего расширенный диоксид углерода, выходящий из турбины установки выработки энергии.

Установка адсорбции с колебаниями давления может быть выполнена для получения на ее выходе потока отходов, который отделяется от потока по существу чистого водорода, причем поток отходов содержит одно или более из оксида углерода, диоксида углерода, водорода, метана, аргона и азота.

Один или несколько компонентов оборудования, выполненных для пропускания одного или нескольких потоков между установкой выработки энергии и установкой производства водорода, могут включать линию для пропускания по меньшей мере части потока отходов из установки адсорбции с колебаниями давления в камеру сгорания установки выработки энергии.

Установка выработки энергии может содержать также дополнительный теплообменник для нагрева потока, по существу, чистого диоксида углерода одним или несколькими находящимися под давлением потоками из установки выработки энергии.

Дополнительный теплообменник может быть также выполнен для нагрева потока, по существу, чистого диоксида углерода потоком из установки выработки энергии.

В одном или в нескольких вариантах может использоваться система выработки энергии, содержащая установку выработки энергии, выполненную для непрерывного сжатия, нагрева, расширения, охлаждения и рециркуляции рабочей текучей среды CO_2 , без выбросов CO_2 в атмосферу; установку производства водорода, содержащую камеру сгорания с частичным окислением, выполненную для формирования потока синтез-газа, и один или несколько компонентов оборудования, выполненных для обработки синтез-газа для формирования потока, по существу, чистого водорода и потока отходов и установку с газовой турбиной комбинированного цикла, выполненную для приема и сжигания по меньшей мере части по существу чистого водорода, получаемого из установки производства водорода.

Краткое описание чертежей

После вышеприведенного общего описания изобретения оно будет рассмотрено со ссылками на прилагаемые чертежи, которые необязательно выполнены в масштабе и на которых показано

на фиг. 1 - блок-схема одного из вариантов системы и способа выработки энергии, в которых в качестве рабочей текучей среды используется CO_2 и которые включают криогенную установку получения кислорода;

на фиг. 2 - блок-схема установки производства водорода, содержащей элементы для интеграции с системой и способом выработки энергии, блок-схема которых приведена на фиг. 1;

на фиг. 3 - блок-схема комбинированной системы, в которой газообразный азот из установки разделения воздуха и газообразный водород из установки производства водорода подаются в установку с газовой турбиной комбинированного цикла.

Подробное описание осуществления изобретения

Вышеизложенная сущность изобретения далее будет описана более полно со ссылкой на иллюстративные варианты его осуществления. Эти иллюстративные варианты представлены таким образом, чтобы данное описание было законченным и исчерпывающим, полностью раскрывающим объем изобретения для специалиста в данной области техники. Вообще говоря, изобретение может быть реализовано во многих различных формах и не должно рассматриваться ограниченными нижеописанными вариантами, тем более что эти варианты представлены, прежде всего, для того, чтобы данное описание удовлетворяло всем действующим нормативным требованиям. Формы единственного числа, использованные в описании и в прилагаемой формуле изобретения, не исключают множественного числа, если только в явной форме не указано иное.

В настоящем изобретении предлагаются системы и способы выработки энергии, в которых обеспечивается одновременное производство энергии и водорода. Ранее выполнялись работы по обеспечению одновременного производства энергии и водорода, и один или более элементов ранее осуществленных разработок могут быть интегрированы в системы и способы, раскрытые в настоящей заявке. Например, в патенте US 6534551, выданном Allam и др., описывается комбинация следующих признаков: 1) реакция газообразного углеводородного топлива с паром и кислородом и 2) система выработки энергии, использующая газообразный окислитель под давлением, в которой сжигают газообразное топливо, причем энергия вырабатывается при расширении продуктов горения, и в которой расширенные газообразные продукты горения используются для получения перегретого пара, используемого в реакциях синтеза водорода, причем в установке получения кислорода системы используется по меньшей мере часть энергии, производимой при расширении газообразных продуктов горения. Содержание патента US 6534551, выданного Allam и др., вводится ссылкой в настоящую заявку.

В одном или в нескольких вариантах осуществления изобретения предлагаемые системы и способы могут обеспечивать производство водорода в комбинации с выработкой энергии, причем при этом улавливается по существу весь образующийся углерод, в частности, по существу весь возникающий CO_2 . В этом случае может использоваться одна система с комбинацией элементов, подходящих для обеспечения одновременного производства водорода и энергии. В некоторых вариантах система или установка произ-

водства водорода может работать параллельно с системой или установкой выработки энергии, причем некоторые элементы используются совместно, так что обе системы или установки работают как одна интегрированная система. Таким образом, настоящее изобретение может относиться к установке производства водорода, и при этом следует понимать, что такая установка относится к комбинации элементов, необходимых для формирования используемой системы или установки для производства водорода.

Цикл выработки энергии для целей настоящего изобретения может включать любую систему и способ, в которых в качестве рабочей текучей среды используется CO_2 (в частности, сверхкритический CO_2 или $s\text{CO}_2$). В неограничивающем примере, раскрытом в патенте US 8596075, выданном Allam и др., содержание которого вводится ссылкой в настоящую заявку, описывается система и способ, в которых поток рециркулируемого CO_2 нагревается непосредственно и используется в цикле выработки энергии. В частности, поток рециркулируемого CO_2 обеспечиваемый с высокой температурой и с высоким давлением, подается в камеру сгорания, в которой углеродосодержащее топливо сжигается в кислороде, расширяется в турбине, вырабатывая энергию, охлаждается в теплообменнике, очищается для удаления воды и других примесей, сжимается, нагревается повторно с использованием тепла, отобранного от выхлопного потока турбины, и снова направляется в камеру сгорания для повторения цикла. Достоинство таких систем и способов заключается в том, что все загрязняющие примеси, содержащиеся в топливе и образующиеся при его сгорании, избыточный CO_2 и вода удаляются в виде газообразной текучей среды или текучей среды в сверхкритическом состоянии, жидкой или твердой фракции (например, золы), и фактически отсутствует выброс в атмосферу каких-нибудь потоков вредных веществ. Высокая эффективность таких систем и способов достигается, например, за счет подвода низкотемпературного тепла (например, с температурой ниже 500°C) после повторного сжатия рециркулируемого CO_2 и перед сжиганием топлива (то есть, низкотемпературное тепло подают в поток рециркулируемого CO_2 в дополнение к теплу, извлекаемому из выхлопного потока турбины). Следует понимать, что указание в настоящей заявке цикла выработки энергии относится к циклу выработки энергии, в котором в качестве рабочей текучей среды используется CO_2 , и к комбинации элементов и стадий способа, описанных в настоящей заявке и во введенных документах.

Цикл выработки энергии, используемый в целях настоящего изобретения, может включать больше или меньше стадий, чем описано выше, и может в общем случае включать любой цикл, в котором рециркулируемый CO_2 высокого давления расширяется для выработки энергии и снова рециркулируется для дальнейшей выработки энергии. Применительно к данному описанию, поток рециркулируемого CO_2 высокого давления может иметь давление по меньшей мере 100 бар (10 МПа), по меньшей мере 200 бар (20 МПа) или по меньшей мере 300 бар (30 МПа). В любом случае верхний предел давления может определяться предельными характеристиками оборудования, имеющегося в наличии на время осуществления системы и/или способа по настоящему изобретению. В некоторых вариантах поток рециркулируемого CO_2 высокого давления может иметь давление от примерно 100 бар (10 МПа) до примерно 500 бар (50 МПа), от примерно 150 бар (15 МПа) до примерно 450 бар (45 МПа) или от примерно 200 бар (20 МПа) до примерно 400 бар (40 МПа). Соответственно при указании потока рециркулируемого CO_2 высокого давления подразумевается поток CO_2 с давлением, величина которого находится в указанных диапазонах. Такие величины давлений относятся также к другим потокам высокого давления, описанным в настоящей заявке, например к потоку высокого давления рабочей текучей среды, содержащей CO_2 . Горение может осуществляться при температуре примерно 400°C или более, примерно 500°C или более, примерно 600°C или более, примерно 800°C или более или примерно 1000°C или более. В любом случае верхний предел температуры может определяться предельными характеристиками оборудования, имеющегося в наличии на время осуществления системы и/или способа по настоящему изобретению. В некоторых вариантах температура на выходе первой камеры сгорания после смешивания с рециркулируемым CO_2 может быть от примерно 400 до примерно 1500°C , от примерно 500 до примерно 1200°C , или от примерно 600 до примерно 1000°C .

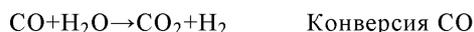
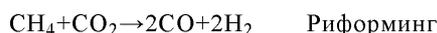
В некоторых вариантах интеграция цикла выработки энергии, как это было описано, с установкой производства водорода, позволяет использовать избыточное низкотемпературное тепло, выделяющееся в установке производства водорода, для повышения КПД выработки энергии. Например, перегрев пара и подаваемых углеводов в выхлопном потоке турбины может осуществляться с увеличением выходной мощности турбины в системе и способе выработки энергии. Кроме того, установка производства водорода может быть интегрирована в цикл выработки энергии таким образом, чтобы улавливался по существу весь CO_2 , образующийся из углерода, имеющегося в углеводородном топливе, подаваемом в установку или систему производства водорода, и дополнительно (но не обязательно) с улавливанием CO_2 , образующегося в установке или системе цикла выработки энергии. В интегрированной системе обеспечивается улавливание до 100% CO_2 , образующегося в установках выработки энергии и производства H_2 , так что CO_2 не выбрасывается в атмосферу.

Установка производства водорода, используемая в целях настоящего изобретения, может содержать различные элементы, которые используются в известных установках производства водорода. Например, установка производства водорода может содержать систему двухступенчатого реактора, включающую

реактор первой ступени, преобразующий подаваемые углеводороды в смесь газов $\text{CO}+\text{H}_2$ с использованием процесса частичного окисления углеводородов кислородом и дополнительно (но не обязательно) с использованием пара. В некоторых вариантах такой процесс частичного окисления (ЧО или POX , от англ. Partial OXidation) подаваемого природного газа чистым кислородом может осуществляться с температурой на выходе от примерно 1300 до примерно 1500°C и со стандартными давлениями от примерно 30 до примерно 150 бар. В установке автотермического риформинга (КАТР или АТР, от англ. Auto-Thermal Reformer) может добавляться пар и избыточные углеводороды, обычно природный газ, после горелки частичного окисления, так что после этого высокотемпературные газы могут проходить через слой катализатора, в котором происходят соответствующие реакции риформинга пар/углеводороды с получением смеси газов H_2+CO и охлаждением этой смеси на выходе до примерно 1000-1100°C с давлениями от примерно 30 бар до примерно 150 бар. Реактор второй ступени может содержать установку каталитического риформинга пар/углеводороды, в котором суммарный продукт H_2+CO , выводимый из обоих реакторов (напр., с температурой примерно 1000°C или более), используют для обеспечения эндотермического тепла реакций риформинга в потоке межтрубной зоны, нагреваемого посредством конвекции, причем в трубах размещен катализатор. Эти два реактора могут работать последовательно или параллельно. В предпочтительной конфигурации используется вертикальная установка риформинга с подогревом потоком газа (ППГ или GHR, от англ. Gas Heated Reformer), содержащая заполненные катализатором трубы с открытыми концами, подвешенные на одной трубной решетке, расположенной в верхней части резервуара, причем продукт H_2+CO , выходит из труб установки риформинга и смешивается с газообразным продуктом, выходящим из реактора ЧО или КАТР в основании ППГ, и суммарный поток продукта H_2+CO проходит через межтрубную зону и охлаждается до температуры обычно в диапазоне от примерно 1050 до 550°C - 800°C.

Достоинство двухступенчатой конфигурации реакторов заключается в том, что обеспечивается максимальный выход смеси H_2+CO для подаваемых углеводородов, и весь CO_2 , образующийся в реакциях, содержится в системе высокого давления. Смесь газов $\text{CO}+\text{H}_2$ дополнительно охлаждают в котле-утилизаторе, вырабатывающем пар, и еще одно достоинство заключается в том, что количество пара достаточно лишь для обеспечения необходимого потока пара для двух реакторов, вырабатывающих продукт H_2+CO , возможно, лишь с небольшим избытком. Система производит пар в качестве побочного продукта лишь в небольшом количестве.

Для получения водорода смесь газов H_2+CO , выходящую из котла-утилизатора с обычной температурой от примерно 240 до примерно 290°C и содержащую обычно пар в количестве от примерно 20 до примерно 40% (мол.), пропускают через один или более каталитических реакторов конверсии, в которых CO реагирует с паром для получения CO_2 и дополнительного H_2 . Ниже приведены реакции для всей последовательности процесса производства H_2 (в качестве углеводородного топлива используется CH_4).



Весь продукт $\text{CO}+\text{H}_2$, проходящий через реакторы конверсии CO , охлаждают, и при этом высвобождается значительное количество тепла обычно с температурой примерно 290°C или менее, по мере того как газ охлаждается, и пар конденсируется. Это тепло высвобождается не с одной температурой, а в некотором диапазоне температур, с нижним пределом, близким к температуре окружающей среды. Часть этого высвобождающегося тепла может использоваться для предварительного нагрева питательной воды котла, однако при этом выделяется много избыточного тепла с низкими температурами, распределенными в некотором диапазоне температур.

Эффективность выработки продукта H_2+CO в двух реакторах может быть существенно повышена путем предварительного нагрева подаваемого углеводородного топлива и пара, как правило, от примерно 400 до примерно 550°C и предпочтительно от примерно 500 до примерно 550°C. Этот нагрев предпочтительно осуществляют с использованием внешнего источника тепла, поскольку избыточного тепла с указанными температурами нет ни в реакторах производства H_2+CO , ни в котле-утилизаторе.

Затем охлажденный поток газа с повышенным содержанием H_2 пропускают через охлаждающий аппарат (например, использующий для охлаждения окружающую среду), в котором удаляют сконденсированную воду. Затем поток газа пропускают через устройство разделения, в котором может быть выделен, по существу, чистый водород. Например, поток газа может быть пропущен через традиционный многослойный адсорбер с колебаниями давления, который обеспечивает отделение обычно от примерно 85 до примерно 90% (мол.) водорода в форме потока, содержащего обычно от примерно 10 до примерно 50 ppm всех примесей, и перепад давлений подаваемого сырья и продукта H_2 обычно составляет от при-

мерно 1 до примерно 2 бар. Все примеси, содержащиеся в подаваемом потоке неочищенного H_2 , отделяются в форме потока газообразных топливных отходов, который может содержать любую комбинацию компонентов, таких как H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , N_2 , аргон и небольшое количество водяного пара. Давление обычно составляет от примерно 1,1 до примерно 1,5 бара. Эти газообразные отходы обычно составляют примерно 20% от всего углеводородного топлива, подаваемого в реактор (для низшей теплотворной способности топлива), так что их эффективное использование повышает технико-экономические показатели производства H_2 . Газообразные отходы содержат весь углерод из всего подаваемого углеводородного топлива в форме CO_2+CO , и получение этого углерода в форме чистого CO_2 в трубопроводе высокого давления удовлетворяет требованиям снижения выбросов, приводящих к изменению климата.

Интеграция системы производства водорода высокого давления с двумя реакторами в цикл выработки энергии, в котором в качестве рабочей текучей среды используется CO_2 , может обеспечивать ряд преимуществ и достоинств. Температура выхлопного потока турбины в цикле выработки энергии обычно находится в диапазоне от примерно 700 до примерно 800°C. Пар и углеводородное топливо, подаваемые в два реактора, могут быть предварительно подогреты в отдельном теплообменнике до температуры в диапазоне от примерно 500 до примерно 550°C с использованием части выхлопного потока турбины. В этом случае необходимо просто увеличить количество топлива, сжигаемого в камере сгорания турбины, для обеспечения требуемого дополнительного тепла. При этом повышается температура на входе турбины и расход и обеспечивается существенное увеличение выходной мощности турбины. Пар и углеводородное или углеродосодержащее топливо могут быть нагреты до стандартной температуры в диапазоне от примерно 400 до примерно 550°C, в то время как выхлопной поток турбины может быть охлажден до стандартной температуры в диапазоне от примерно 400 до примерно 550°C перед подачей в рекуперативный теплообменник.

В альтернативном варианте может обеспечиваться вторая камера сгорания для подогрева по меньшей мере части выхлопного потока турбины для подачи тепла, требующегося для предварительного нагрева топлива и пара, необходимого для получения синтез-газа в системе с двухступенчатым реактором. В конфигурации с одной камерой сгорания используется окислитель, содержащий, по существу, чистый O_2 , разбавленный CO_2 для получения окислителя, содержащего 20-30 мол.% O_2 , для сжигания топлива. В конфигурации со второй камерой сгорания используется реактор с мембраной переноса ионов O_2 , в котором, по существу, чистый O_2 диффундирует из предварительно нагретого потока воздуха низкого давления в по меньшей мере часть выхлопного потока турбины, к которому добавляется регулируемым образом часть топлива, так чтобы температура повышалась, как это необходимо для предварительного нагрева в установке производства H_2 .

Давление газообразных отходов, выходящих из системы АКД, может быть повышено до стандартной величины в диапазоне от примерно 200 до примерно 400 бар, и они могут быть смешаны с подаваемым углеводородным топливом и использованы с высокой эффективностью в качестве газообразного топлива в цикле выработки энергии. Дополнительное достоинство заключается в том, что углерод из подаваемого углеводородного топлива может улавливаться в форме CO_2 в системе выработки энергии. Еще одно достоинство связано с большим массовым расходом газообразных отходов благодаря высокому содержанию в них $CO+CO_2$, обычно от примерно 50 до примерно 70% (мол.), в результате чего дополнительно повышается мощность турбины. В альтернативном варианте давление газообразных отходов, выходящих из системы АКД, может быть повышено до давления на входе первого адсорбера, из них с помощью известных процессов может быть удален CO_2 , и поток газа с гораздо меньшим содержанием CO_2 может быть подан во второй адсорбер для отделения H_2 и добавления его к суммарному потоку товарного H_2 . Дополнительно (но не обязательно) газообразные отходы могут быть предварительно подогреты в теплообменнике, использующем тепло отходящих газов, может быть дополнительно введен пар, и большее количество H_2 может быть получено в дополнительном каталитическом реакторе конверсии CO . Затем газ может быть охлажден в теплообменнике, использующем тепло отходящих газов, перед обработкой для отделения дополнительного H_2 во второй системе АКД.

Значительное количество низкопотенциального тепла, получаемого в результате охлаждения потока H_2+CO , идеально подходит для обеспечения низкотемпературного тепла, которое может быть дополнительно введено в цикл выработки энергии для увеличения тепла, рекуперированного из выхлопного потока турбины, в результате чего достигается высокий КПД. В частности, "низкопотенциальное тепло", получаемое при охлаждении потока H_2+CO , может быть с температурами в диапазоне от примерно 200 до примерно 400°C, от примерно 220 до примерно 350°C и особенно от примерно 240 до примерно 290°C. В зависимости от выхода H_2 может потребоваться основной воздушный компрессор кислородной станции цикла выработки энергии, представляющий собой традиционный компрессор с промежуточным охлаждением, а не адиабатическую установку, с существенным снижением паразитной мощности в цикле выработки энергии. В этом случае также снижается расход компрессора горячего CO_2 с дополнительным снижением паразитной мощности. Наличие этого избыточного тепла в вышеуказанном диапазоне температур (нижний предел почти достигает температуры окружающей среды) подходит для нагрева бокового потока рециркулируемого CO_2 высокого давления в аналогичном диапазоне температур. Вы-

шеописанная комплексная система равным образом применима для систем выработки энергии, в которых используется известная криогенная установка получения кислорода вместе с камерой сгорания топлива в кислороде, или для систем, в которых используется цикл выработки энергии с интегрированными камерами сгорания, содержащими мембраны переноса ионов кислорода, и установка производства водорода по настоящему изобретению описывается ниже со ссылками на прилагаемые фигуры. В частности, на фиг. 1 приведена блок-схема системы цикла выработки энергии, которая содержит криогенную установку получения кислорода и в которой в качестве топлива используется природный газ. Хотя система описывается ниже в отношении рабочих параметров для иллюстративного варианта, следует понимать, что цикл выработки энергии может определяться в настоящем описании и по-другому. Кроме того, цикл выработки энергии может включать другие элементы и/или рабочие параметры, раскрытые в следующих патентах: US 9068743, выдан Palmer и др., US 9062608, выдан Allam и др., US 8986002, выдан Palmer и др., US 8959887, выдан Allam и др., US 8869889, выдан Palmer и др., и US 8776532, выдан Allam и др., и US 8596075, выдан Allam и др., содержание которых вводится ссылкой в настоящую заявку.

В одном или в нескольких вариантах цикл выработки энергии по настоящему изобретению может быть сконфигурирован таким образом, что рабочая текущая среда, содержащая CO₂, многократно пропускается через стадии сжатия, нагрева, расширения и охлаждения. CO₂ может находиться в сверхкритическом состоянии, по крайней мере, на некоторых из указанных стадий, хотя в некоторых вариантах он может переходить между сверхкритическим состоянием и жидким и/или газообразным состояниями. В различных вариантах цикл выработки энергии, эффективность которого может быть повышена, может включать комбинации следующих стадий: сжигание углеродосодержащего топлива с окислителем в присутствии потока рециркулируемого CO₂ для обеспечения потока продуктов горения с температурой по меньшей мере примерно 500°C или по меньшей мере примерно 700°C (например, от примерно 500 до примерно 2000°C или от примерно 600 до примерно 1500°C) и с давлением по меньшей мере примерно 100 бар (10 МПа) или по меньшей мере примерно 200 бар (20 МПа) (например, от примерно 100 бар (10 МПа) до примерно 500 бар (50 МПа) или от примерно 150 бар (15 МПа) до примерно 400 бар (40 МПа)); расширение потока рециркулируемого CO₂ высокого давления (например, с вышеуказанным давлением) в турбине для выработки энергии; охлаждение высокотемпературного потока рециркулируемого CO₂ (например, с вышеуказанным давлением), в частности выхлопного потока турбины, в рекуперативном теплообменнике; конденсация одного или нескольких продуктов горения (например, воды) в рекуперативном теплообменнике, при этом продукты горения присутствуют, в частности, в расширенном и охлажденном потоке продуктов горения; отделение воды и/или других материалов от CO₂ для формирования потока рециркулируемого CO₂; повышение давления потока рециркулируемого CO₂, например, до указанного высокого давления, дополнительно (но не обязательно) выполняемое в несколько стадий с промежуточным охлаждением для повышения плотности потока; нагрев потока рециркулируемого CO₂, после повышения его давления, в рекуперативном теплообменнике, в частности нагрев от охлаждающегося выхлопного потока турбины; и дополнительно (но не обязательно) добавление тепла к потоку рециркулируемого CO₂ в дополнение к теплу, отбираемому от охлаждающегося выхлопного потока турбины, причем это дополнительное тепло поступает от другого источника, такого как низкопотенциальное тепло, отбираемое из системы или установки производства водорода, как это было описано.

На фиг. 1 приведена блок-схема установки выработки энергии, подходящей для комплексирования с установкой производства водорода. Следует понимать, что установка выработки энергии включает комбинацию отдельных компонентов оборудования, которые при совместной работе обеспечивают эффективное производство энергии, и, как таковая, имеет такое же назначение, что и система выработки энергии. Аналогичным образом, следует понимать, что установка производства водорода включает комбинацию отдельных компонентов оборудования, которые при совместной работе обеспечивают эффективное получение водорода, и, как таковая, имеет такое же назначение, что и система производства водорода. Хотя вариант установки выработки энергии описывается в отношении конкретных рабочих параметров, следует понимать, что эта установка может работать с другими рабочими параметрами в диапазоне параметров, определяемом в соответствии с настоящим описанием. В установке выработки энергии, блок-схема которой приведена на фиг. 1, поток 107 CO₂ с давлением 304 бара, нагретый в теплообменнике 101 до температуры 715°C, поступает в камеру 102 сгорания, где он смешивается с продуктами горения потока 112 метана, сжатого до давления 305 бар (с температурой 251°C) компрессором 105, приводимым электродвигателем 106, причем топливо сгорает в потоке 108 окислителя, в котором содержится примерно 25% кислорода и примерно 75% CO₂ (мол.) и который нагревается до температуры 715°C в теплообменнике 101. Поток 110 полученной смеси поступает в турбину 103 с температурой 1150°C и с давлением 300 бар, где он расширяется, выходя в форме потока 109 с давлением 30 бар и с температурой 725°C, и энергия вырабатывается генератором 104. Поток с давлением 30 бар охлаждается в теплообменнике 101, передавая тепло потоку CO₂ высокого давления, и выходит из теплообменника 101 в форме потока 113 с температурой 65°C. Он дополнительно охлаждается в теплообменнике 115 водяного охлаждения с непосредственным контактом, содержащим насадочную секцию и секцию циркулирующей воды, содержащую насос 116 и теплообменник 117 с охлаждающей водяной рубашкой, причем потоки 119, 120

и 121 направляются в верхнюю часть насадочной секции. Избыточная жидкая вода, образующаяся при сгорании CH_4 , удаляется из нижней части теплообменника 115 водяного охлаждения в форме потока 118. Охлажденный поток 122, по существу, чистого CO_2 , выходящий из верхней части теплообменника 115, разделяется на несколько потоков. Первая часть 123 потока 122, по существу, чистого CO_2 разделяется на поток 161 товарного чистого CO_2 , который выводится для экспорта, и разбавляющий поток 163. В предпочтительных вариантах разбавляющий поток 163 смешивается с потоком 150 кислорода с давлением 29 бар для формирования потока 151 окислителя для камеры сгорания, содержащего кислород в концентрации 25% (мол.). Основная часть 124 охлажденного, по существу, чистого CO_2 поступает в двухступенчатый компрессор CO_2 с промежуточным охлаждением (с компрессором 159 первой ступени, промежуточным теплообменником 160 и компрессором 125 второй ступени), где давление части 124 повышается до 67,5 бара, и она выходит из компрессора в форме потока 162. Поток CO_2 , выходящий из охлаждающего теплообменника 115, является потоком, по существу, чистого CO_2 , содержащим примеси в количестве менее 3 мол.%, менее 2 мол.%, менее 1 мол.%, менее 0,5 мол.%, менее 0,1 % или менее 0,01 мол.%.

Для осуществления цикла выработки энергии требуется значительное количество дополнительно вырабатываемого тепла, передаваемого потоку CO_2 высокого давления, с температурой ниже 400°C. В рассматриваемом иллюстративном варианте тепло получают из двух источников, которые обеспечивают тепло, выделяющееся при сжатии. Первым источником является поток 142 воздуха, подаваемый в криогенную установку получения кислорода, давление которого повышается адиабатически воздушным компрессором 140 до 5,6 бара, и температура при этом повышается до 226°C, причем компрессор 140 приводится электродвигателем 141. Вторым источником является поток 135 CO_2 с давлением 29,3 бара, отбираемый из теплообменника 101 с температурой 135°C с последующим адиабатическим повышением его давления в компрессоре 136 для получения потока 137 с температурой 226°C. Эти два потока пропускают через дополнительный теплообменник 134, в котором они обеспечивают дополнительное тепло потоку 131 CO_2 с давлением 304 бара, отбираемому из потока 130, выходящему из многоступенчатого насоса 129. Это дополнительное тепло из дополнительного теплообменника 134 повышает температуру CO_2 от 50°C в потоке 131 до 221°C в потоке 133. Поток 138 охлажденного CO_2 и поток 162 рециркулируемого CO_2 на выходе компрессора соединяют для формирования суммарного потока 127 CO_2 , который охлаждается в теплообменнике 126 водяного охлаждения для получения потока 128 рециркулируемого CO_2 с температурой 19,7°C. Давление этого потока жидкого CO_2 высокой плотности повышают до 305 бар с помощью многоступенчатого насоса 129. Выходной поток 130 с температурой 50°C разделяется на основную часть 132, которая поступает в рекуперативный теплообменник 101, и второстепенный поток 131, который нагревается в теплообменнике 134 до температуры 221°C охлаждающими потоками 137 и 142 адиабатического сжатия для получения потока 133, как это уже указывалось. Поток 133 соединяется с основной частью 132 потока CO_2 высокого давления в теплообменнике 101. Таким образом, обеспечивается дополнительный нагрев (то есть, в дополнение к рекуперированному теплу от выхлопного потока 109 турбины) потока рециркулируемого CO_2 для достижения высокого рабочего КПД. Из основной части 132 потока CO_2 высокого давления может быть отобран боковой поток 179 и направлен в турбину 103 в качестве потока охлаждения лопаток турбины.

Охлажденный поток 143 воздуха с температурой 56°C поступает в криогенную систему разделения воздуха. Она включает блок 144 очистки воздуха, содержащий охладитель воздуха с непосредственным контактом, водоохладитель и адсорбционный блок с переключаемыми двумя слоями и термической регенерацией, который обеспечивает поток сухого воздуха без CO_2 с давлением 5,6 бар и температурой 12°C. Давление части этого воздуха (поток 145) повышают до 70 бар с помощью компрессора 146, приводимого электродвигателем 178, и потоки воздуха 148 и 147 поступают в криогенную систему 149 разделения воздуха в цикле получения нагнетаемого жидкого кислорода. На выход криогенной системы разделения воздуха поступает поток 160 выбрасываемого азота и поток 150 товарного кислорода с давлением 30 бар, который смешивают с охлажденной частью потока CO_2 (разбавляющий поток 163), выходящей из охлаждающего теплообменника 115 с непосредственным контактом для получения потока 151 окислителя. Давление этого потока окислителя повышается до 304 бар с помощью группы компрессоров CO_2/O_2 . В частности, давление потока 151 окислителя повышается с помощью компрессора 152, приводимого электродвигателем 153, для формирования потока 155, который охлаждается в промежуточном теплообменнике 154 и выходит в форме потока 156, давление которого повышается дополнительно с помощью насоса 157. Полученный поток 158 окислителя после повышения давления нагревают до температуры 715°C в теплообменнике 101, и он выходит из теплообменника в форме потока 108 для подачи в камеру сгорания 102.

Для осуществления цикла выработки энергии необходима отдельная криогенная установка разделения воздуха для получения кислорода. Кислород, разбавленный CO_2 , должен быть доставлен в камеру сгорания в регулируемой концентрации от примерно 20 до примерно 30 мол.% и нагретый до температуры, обычно превышающей 700°C, и для этого необходима отдельная группа компрессоров для повышения давления смеси O_2/CO_2 или, в альтернативном варианте, более сложная криогенная установка разделения воздуха, потребляющая большое количество энергии. Давление потока 111 топлива CH_4 повыша-

ется до 305 бар с помощью компрессора 105 высокого давления, как это уже описывалось.

Интеграция установки производства водорода с системой цикла выработки энергии, в которой в качестве топлива используется природный газ (в рассматриваемом варианте), иллюстрируется на фиг. 2. Система включает реактор 201 частичного окисления (ЧО), в который подается поток 221, содержащий 99,5% чистого кислорода с температурой 270°C, и поток 246 природного газа с температурой 500°C, причем давление в обоих потоках равно 85 бар. Поток 222 продукта H_2+CO , который выходит из реактора 201 ЧО с температурой 1446°C и который может быть дополнительно (но не обязательно) охлажден до температуры 1350°C добавлением потока 223 насыщенного пара, поступает в нижнюю часть реактора 202 риформинга, нагреваемого потоком газа. Поток 222 продукта H_2+CO смешивается с преобразованным потоком H_2+CO , выходящим из каждой трубы 204 с открытым концом, заполненной катализатором, и поток продукта $CO+H_2$ проходит вверх через межтрубное пространство, обеспечивая тепло для эндотермических реакций риформинга, и выходит в форме потока 224 с температурой 600°C. Трубы могут свободно расширяться вниз в диапазоне рабочих температур, и разница давлений на горячем конце и, соответственно, напряжения в стенках труб будут незначительными. Трубы и любые открытые металлические части изготавливаются из сплава, такого как INCONEL® 693, который устойчив к коррозии металла, возникающей при осаждении углерода в результате реакции Будуа. Кроме того, металлические поверхности могут быть дополнительно защищены путем покрытия алюминием.

Поток 224 охлаждается при его прохождении через котел-утилизатор 236 и выходит в форме потока 254 газообразного продукта с температурой 320°C. Поток 254 газообразного продукта пропускается через реакторы 207 и 208, заполненные катализатором конверсии CO, причем реакторы соединены последовательно. Выходные потоки 226 и 228 поступают в теплообменники 209 и 210 утилизации тепла этих потоков, которые используются в этих теплообменниках для подогрева питательной воды котла и потока природного газа. В частности, поток 226, выходящий из реактора 207 конверсии CO, пропускается через теплообменник 209 и выходит в форме потока 227, который подается в реактор 208 преобразования CO. Поток 228, выходящий из реактора 208 конверсии CO, пропускается через теплообменник 210 перед прохождением через теплообменник 235 с водяным охлаждением, из которого он выходит в форме потока 229. Потоки 256 и 257 питательной воды котла нагреваются в теплообменниках 210 и 209 потоков конверсии, соответственно, для обеспечения потока 258 нагретой воды. Потоки 241 и 242 природного газа нагреваются в теплообменниках 210 и 209, соответственно, для обеспечения потока 243 природного газа, нагретого до температуры 290°C. Поток 258 питательной воды котла разделяется на поток 260 питательной воды котла-утилизатора и избыточный поток 259 с температурой 290°C, который охлаждается до температуры 60°C в теплообменнике 134 (см. фиг. 1), отдавая свое тепло части потока рециркулируемого CO_2 высокого давления цикла выработки энергии (входит поток 131 и выходит поток 133 (см. фиг. 1)).

Поток 271 неочищенного H_2 , который выходит из теплообменника 210 и содержит по существу весь CO_2 , образующийся при сгорании углерода углеводородного или углеродосодержащего топлива, вместе с водяным паром и незначительными количествами CO, CH_4 , N_2 и Ar, охлаждается в теплообменнике 235 с водяным охлаждением почти до температуры окружающей среды. Сконденсированную воду отделяют от потока 229 с помощью влагоотделителя 212 в форме потока 262 воды, который вместе с потоком 253 охлажденной воды, выходящем из теплообменника 134, поступает в установку 214 очистки воды, из которой выходит поток 255 очищенной воды и поток 261 избыточной воды. Очищенная вода 255 используется в качестве питательной воды для котла, и ее давление повышается до примерно 87 бар с помощью насоса 213. Поток 256 питательной воды под давлением для котла выходит из насоса 213 и поступает в теплообменник 210.

Поток 260 питательной воды для котла-утилизатора нагревается в котле-утилизаторе 236 и выходит в форме потока 249 насыщенного пара, который разделяется на поток 250 пара и охлаждающий поток 223. Поток 250 насыщенного пара и поток 243 подогретого природного газа, оба с температурой 290°C, поступают во вспомогательный теплообменник 237, где они нагреваются до температуры 500°C потоком 247, соответствующим потоку 109, выхлопному потоку турбины (см. фиг. 1). Выходной поток 248 поступает в рекуперативный теплообменник 101 (в установке выработки энергии, фиг. 1) с температурой примерно 725°C. В этом случае температуру на входе турбины 103 в установке выработки энергии фиг. 1 повышают для обеспечения необходимого тепла, передаваемого в теплообменник 237, и выходная мощность турбины увеличивается. Таким образом, вспомогательный теплообменник 237 сконфигурирован для обеспечения дополнительного нагрева потока 250 насыщенного пара и потока 243 природного газа, причем дополнительный нагрев обеспечивается потоком, поступающим из установки выработки энергии.

Поток 244 горячего природного газа, выходящий из теплообменника 237, разделяется для обеспечения входного потока 246 с температурой 500°C для реактора ЧО и потока 245, который смешивается с потоком 251 пара для формирования суммарного потока 252, подаваемого в реактор РПГ. Поток 251 пара, подаваемого в реактор 202 РПГ, обеспечивает в этом случае отношение пара к углероду (углерод в сочетании с водородом, подаваемый в реактор РПГ), равное 6:1. Такое высокое отношение обеспечивает возможность обеспечения давления 80 бар получаемой смеси H_2+CO с низким уровнем непреобразован-

ного метана в суммарном потоке 224 продукта H_2+CO .

Поток 230 неочищенного водорода, выходящий из влагоотделителя 212, пропускают через многослойную адсорбционную установку 215 с колебаниями давления, которая производит поток 239, по существу, чистого товарного H_2 , содержащий примеси в количестве 50 ppm и представляющий собой 88% водорода, имеющегося в потоке 230. Таким образом, поток, по существу, чистого товарного H_2 может содержать примеси в количестве менее 500 ppm, менее 250 ppm, менее 100 ppm или менее 75 ppm (например, может вообще не содержать примесей). Давление потока 232 отходов с давлением 1,2 бар, содержащего весь CO_2 вместе с разными количествами CO , H_2 , CH_4 , Ar , N_2 и со следовыми количествами водяных паров, повышают до 30 бар с помощью компрессора 216, приводимого электродвигателем 219, и поток 232 выходит из компрессора 216 в форме потока 238. Выходной поток 238 охлаждается в охладителе 217 почти до температуры окружающей среды и подается в компрессор 105 природного газа системы выработки энергии (см. фиг. 1) в качестве части входного потока 111 (см. фиг. 1). Выходной поток 112 компрессора (см. фиг. 1) с давлением 320 бар подается в камеру сгорания 102 установки выработки энергии (см. фиг. 1). Поток 241 природного газа с давлением 85 бар может быть также получен из отдельного компрессора природного газа, который является частью компрессора 105 (см. фиг. 1).

Характеристики

Комбинация установки производства водорода, имеющей производительность 246151 норм, $m^3/ч$, с установкой цикла выработки энергии мощностью 290,3 МВт, причем в обеих установках в качестве исходного материала используется чистый CH_4 или природный газ, имеет следующие расчетные характеристики.

H_2 производится под давлением 74 бар, причем содержание всех загрязняющих примесей составляет 50 ppm.

Интегрированная система вырабатывает 234,23 МВт.

Для производства водорода используется CH_4 в количестве 92851 норм, $m^3/ч$ (равно 923,2 МВт).

Для производства энергии используется CH_4 в количестве 43773,9 норм, $m^3/ч$ (равно 435,2 МВт).

Извлечение углерода, выделившегося из CH_4 , подаваемого в установку производства водорода и в установку выработки энергии, в форме CO_2 составляет 100%.

Выход CO_2 в интегрированной системе составляет 6437,1 м, тонн/сутки.

Давление выходящего CO_2 составляет 150 бар.

В системах и способах, рассмотренных в настоящем описании, использование, по существу, чистого кислорода в камере сгорания может иметь побочный эффект обеспечения большого количества по существу чистого азота. Азот может обеспечиваться с достаточно высоким давлением непосредственно из установки разделения воздуха, которая может быть связана с установкой выработки энергии, для обеспечения необходимого потока, по существу, чистого кислорода. По меньшей мере часть этого азота может быть смешана с водородом, который может быть получен, как это уже было описано. В результате будет получено газообразное топливо $H_2 + N_2$, подходящее для использования в системе выработки энергии с традиционной газовой турбиной комбинированного цикла. На фиг. 3 приведена блок-схема, в соответствии с которой газообразный азот 160 из установки разделения воздуха (см. фиг. 1) и газообразный водород 239 из установки производства водорода (см. фиг. 2) вводятся в установку 300 с газовой турбиной комбинированного цикла.

Газообразное топливо $H_2 + N_2$ может использоваться в любой системе выработки энергии с газовой турбиной комбинированного цикла. Известные системы могут быть модифицированы, как это может быть необходимо, с исключением, выведением из эксплуатации или отказа иным образом от использования элементов, которые в ином случае были бы необходимы для удаления CO_2 . Известные системы выработки энергии с газовой турбиной комбинированного цикла, которые могут использоваться в соответствии с настоящим изобретением, описаны в следующих патентах: US 8726628, выдан Wichmann и др., US 8671688, выдан Rogers и др., US 8375723, выдан Benz и др., US 7950239, выдан Lilley и др., US 7908842, выдан Eoglu и др., US 7611676, выдан Inage и др., US 7574855, выдан Benz и др., US 7089727, выдан Schutz, US 6966171, выдан Uematsu и др., и US 6474069, выдан Smith, содержание которых вводится ссылкой в настоящую заявку.

Комбинация систем, обеспечиваемых настоящим изобретением, в которых газообразный водород и газообразный азот обеспечиваются из системы выработки энергии, в которой углеводородное топливо сжигается без выбросов в атмосферу существенных количеств CO_2 , обеспечивает четко выраженное преимущество по сравнению с традиционной работой системы с газовой турбиной комбинированного цикла. В частности комбинация систем по настоящему изобретению может исключить необходимость в использовании природного газа качестве топлива в газовой турбине с заменой его топливом, при сгорании которого не выделяется CO_2 . В этой связи в некоторых вариантах осуществления изобретения обеспечивается комбинация следующих компонентов оборудования: 1) установка производства водорода на основе кислорода; 2) установка выработки энергии, в которой улавливается по существу весь образующийся CO_2 ; и традиционная установка выработки энергии с газовой турбиной комбинированного цикла, которая обеспечивает дополнительную энергию. Комбинированные системы, рассмотренные в настоящем описании, могут обеспечивать неожиданно высокий КПД, низкую стоимость вырабатываемой энергии и

улавливание почти 100% CO₂. Таким образом, достигаемый результат заключается в неизвестном до настоящего времени способе выработки энергии путем сжигания природного газа с улавливанием почти 100% CO₂ и с эксплуатационными расходами, которые равны или меньше, чем в известных способах выработки энергии, которые не обеспечивают улавливание 100% CO₂.

Комбинация систем может быть реализована различными способами. В некоторых вариантах существующая установка выработки энергии комбинированного цикла может быть преобразована для исключения выбросов CO₂ с одновременным увеличением мощности установки. Такое преобразование может включать добавление других компонентов системы, указанных в настоящем описании, для выработки энергии с использованием циркулирующей текучей среды CO₂ и производства газообразного топлива H₂ + N₂.

Характеристики

Расчеты характеристик для вышеописанной комбинированной системы могут основываться на системе совместного получения тепла и электроэнергии с газовой турбиной GE PG9371 (FB), которая адаптирована для генерации 432,25 МВт для условий ISO. Расчетные величины для вариантов, рассмотренных в настоящем описании, приводятся ниже для комбинации установки выработки энергии путем сжигания природного газа с улавливанием 100% CO₂, с производством H₂, производством N₂ и сжиганием в газовой турбине газообразного топлива H₂ + N₂.

Комбинированная система генерирует суммарно 697 МВт.

Предполагается, что в газовой турбине используется топливо 50% H₂ + 50% N₂ (молярн.).

Суммарная подача метана - 1368,6 МВт (для низшей теплотворной способности).

Потребность в кислороде - 4979 метр. тонн/сутки.

Производство CO₂ с давлением 150 бар - 6437 метр. тонн/сутки.

Общий КПД - 50,9% (для низшей теплотворной способности).

Специалист в области техники, к которой относится изобретение, раскрытое в настоящем описании, может представить себе множество модификаций и других вариантов осуществления объекта изобретения, на основании раскрытия в вышеприведенном описании и прилагаемых чертежей. Поэтому следует понимать, что настоящее изобретение не должно ограничиваться описанными конкретными вариантами его осуществления и что их модификации и другие варианты осуществления предполагаются включенными в объем, определяемый прилагаемой формулой изобретения. Хотя в настоящем описании могут использоваться специальные термины, они используются только в целях описания и никоим образом не ограничивают объем изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ выработки энергии с повышенной эффективностью за счет комбинации с производством водорода, включающий производство энергии в установке выработки энергии, включающее сжигание первого углеводородного топлива в первой камере сгорания с окислителем в присутствии потока рециркулируемого CO₂ под давлением в камере сгорания с получением потока продуктов горения, содержащего CO₂; расширение потока продуктов горения, содержащего CO₂, в турбине, так что вырабатывается энергия и формируется выхлопной поток турбины, содержащий CO₂; охлаждение выхлопного потока турбины, содержащего CO₂, в рекуперативном теплообменнике; отделение CO₂ от любых других компонентов выхлопного потока турбины с получением потока, содержащего рециркулируемый CO₂; повышение давления потока, содержащего рециркулируемый CO₂, до величины, равной по существу давлению в камере сгорания; нагрев по меньшей мере части сжатого потока рециркулируемого CO₂ в рекуперативном теплообменнике, используя тепло, отбираемое от выхлопного потока турбины, и также нагрев по меньшей мере части сжатого потока рециркулируемого CO₂, используя избыточное тепло, выделяющееся при производстве водорода, для обеспечения нагретого потока, содержащего рециркулируемый CO₂; и направление нагретого потока, содержащего рециркулируемый CO₂, в первую камеру сгорания; и получение водорода в установке производства водорода, включающее пропускание потока второго углеводородного топлива через реактор частичного окисления для формирования потока синтез-газа; и обработку синтез-газа с получением потока, по существу, чистого водорода и потока отходов, содержащего, по меньшей мере, оксид углерода, причем указанную обработку синтез-газа осуществляют так, что образуется избыточное тепло, используемое для нагрева по меньшей мере части сжатого потока рециркулируемого CO₂ в установке выработки энергии, причем обработка синтез-газа включает обработку в одном или более реакторах конверсии, так что тепло, высвобождаемое при осуществлении реакции сдвига в одном или более реакторах конверсии, пригодно для использования в качестве избыточного тепла для нагрева по меньшей мере части сжатого потока рециркулируемого CO₂ в установке выработки энергии.

2. Способ по п.1, в котором температура избыточного тепла, образуемого при обработке синтез-газа, ниже приблизительно 400°C.

3. Способ по п.1, дополнительно включающий направление по меньшей мере оксида углерода из потока отходов в первую камеру сгорания.

4. Способ по п.1, в котором обработка синтез-газа включает его пропускание через реактор рифор-

минга, который выполнен с возможностью приема потока второго газообразного углеводородного топлива и потока нагретой воды.

5. Способ по п.4, в котором один или более из потока второго углеводородного топлива, пропускаемого через реактор частичного окисления, потока второго углеводородного топлива, принимаемого реактором риформинга, и потока нагретой воды, который принимается реактором риформинга, нагревают во вспомогательном теплообменнике, использующем тепло, передаваемое из выхлопного потока турбины, содержащего CO_2 .

6. Способ по п.4, в котором обработка синтез-газа включает пропускание синтез-газа после риформинга в реакторе риформинга через реактор конверсии и далее через теплообменник потока конверсии.

7. Способ по п.6, в котором поток углеводородного топлива подают в одно или в оба из камеры сгорания с частичным окислением и реактора риформинга по линии углеводородного топлива, которая проходит через теплообменник потока конверсии.

8. Способ по п.6, в котором поток нагретой воды, принимаемой в реакторе риформинга, обеспечивают по линии воды, которая проходит через теплообменник потока конверсии.

9. Способ по п.6, дополнительно включающий пропускание потока, выходящего из теплообменника потока конверсии, через влагоотделитель для удаления воды и формирования потока неочищенного водорода, содержащего водород и загрязняющие примеси.

10. Способ по п.9, дополнительно включающий пропускание потока неочищенного водорода через установку адсорбции с колебаниями давления для получения на ее выходе, по существу, чистого водорода и потока отходов.

11. Способ по п.1, в котором давление потока отходов повышают до величины, подходящей для его подачи в камеру сгорания установки выработки энергии, и затем направляют в эту камеру сгорания.

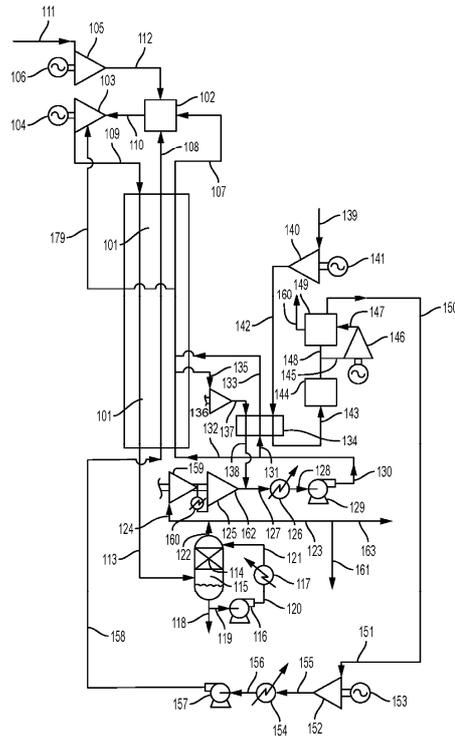
12. Способ по п.1, в котором установка выработки энергии содержит дополнительный теплообменник для нагрева потока рециркулируемого CO_2 одним или несколькими находящимися под давлением потоками из установки выработки энергии.

13. Способ по п.12, дополнительно включающий пропускание нагретого потока из установки производства водорода через дополнительный теплообменник для обеспечения избыточного тепла, используемого для нагрева по меньшей мере части сжатого потока рециркулируемого CO_2 .

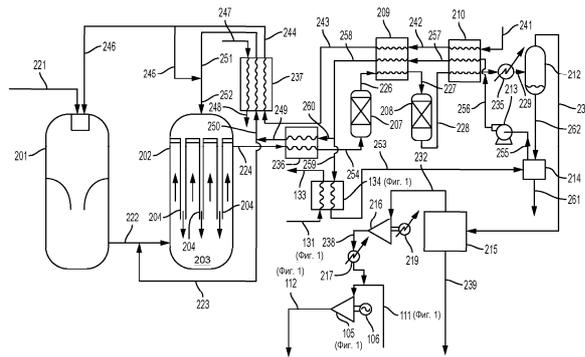
14. Способ по п.1, в котором по меньшей мере часть выхлопного потока турбины, содержащего CO_2 , пропускают через вторую камеру сгорания с потоком первого углеводородного топлива и кислорода, так что первое углеводородное топливо сжигается для обеспечения дополнительного тепла для по меньшей мере части выхлопного потока турбины, содержащего CO_2 .

15. Способ по п.14, в котором по меньшей мере часть дополнительного тепла, обеспечиваемого для по меньшей мере части выхлопного потока турбины, содержащего CO_2 , обеспечивается для одного или нескольких потоков в установке производства водорода.

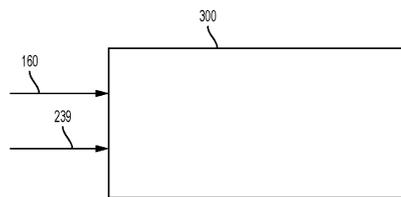
16. Способ по п.1, дополнительно включающий выработку энергии в газовой турбине, которая отделена от установки выработки энергии, причем по меньшей мере часть, по существу, чистого водорода сжигают в газовой турбине для получения энергии.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3