

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **041222**

(13) **B1**

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

- (45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.09.28**
- (21) Номер заявки  
**201991296**
- (22) Дата подачи заявки  
**2017.11.15**
- (51) Int. Cl. **C01B 3/34 (2006.01)**  
**C01B 3/48 (2006.01)**  
**C01B 3/50 (2006.01)**  
**B01D 53/22 (2006.01)**

---

(54) **СИСТЕМА И СПОСОБ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА**

---

- (31) **РА 2016 00762**
- (32) **2016.12.13**
- (33) **DK**
- (43) **2019.11.29**
- (86) **РСТ/EP2017/079242**
- (87) **WO 2018/108413 2018.06.21**
- (71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK)**
- (72) Изобретатель:  
**Мортенсен Петер Мельгаард (DK)**
- (74) Представитель:  
**Беляева Е.Н. (BY)**
- (56) **WO-A1-2013038140**  
**US-A1-2013081328**  
**JP-B2-2876194**  
**EP-A1-0700708**

- (57) Изобретение относится к системе для получения водорода. Указанная система включает, при необходимости, один или более этапов кондиционирования газа, выбранных из следующих этапов: этапа гидрогенизации, этапа десульфуризации и этапа предварительного риформинга, предназначенного для получения углеводородного потока, богатого водородом, и для переработки указанного потока углеводородного сырья в кондиционированный углеводородный поток, блок парового риформинга, расположенный по ходу процесса после одного или более блоков кондиционирования газа, линию добавления пара, предназначенную для добавления пара, расположенную по ходу процесса перед блоком парового риформинга, мембранную водородную установку, содержащую проницаемую для водорода мембрану и предназначенную для обеспечения возможности прохождения по меньшей мере части потока, прошедшего риформинг, и потока углеводородного сырья по разные стороны указанной проницаемой для водорода мембраны, так что водород попадает из потока, прошедшего риформинг, в поток углеводородного сырья, в результате чего образуется указанный углеводородный поток, богатый водородом; и сепарационную установку, расположенную по ходу процесса после первой стороны мембранной водородной установки, при этом сепарационная установка предназначена для разделения потока, прошедшего риформинг, который выходит с первой стороны мембранной водородной установки, на газообразный водородный продукт и отходящий газ. Настоящее изобретение также относится к соответствующему способу.

**B1**

**041222**

**041222**

**B1**

### **Область изобретения**

Варианты осуществления изобретения, главным образом, относятся к системе для получения газообразного водорода и к способу получения водорода.

#### **Уровень техники**

Водород представляет собой важный сырьевой материал для получения синтез-газа, в ходе которого основным сырьем является поток углеводородного сырья. Водород используют при гидрогенизации, десульфуризации и/или при предварительном риформинге для стимулирования гидрогенизации и/или для замедления нагарообразования. Как правило, источником водорода является водород, рециркулируемый из блока парового риформинга метана, расположенного далее по ходу процесса, где водород присутствует в синтез-газе. В зависимости от конфигурации системы для получения синтез-газа, сепарацию водорода, как правило, осуществляют путем адсорбции при переменном давлении (PSA), адсорбции при переменной температуре (TSA) или с помощью мембраны с последующей компрессией в компрессоре, после чего водород рециркулируют в поток углеводородного сырья.

В документе US 5,000,925 описано устройство совместного получения водорода и диоксида углерода. В блоке парового риформинга осуществляют риформинг пара и потока 14 углеводородов. Затем в конвертере 28 в присутствии катализатора осуществляют реакцию монооксида углерода и пара в потоке, выходящем из риформера, с образованием дополнительного водорода и диоксида углерода. Затем обработанный поток направляют в блок 38 PSA для сепарации водорода, из которого водород в виде продукта отводят по линии 40 в резервуар для хранения, а продувочный газ водорода отводят по линии 42. Продувочный газ водорода подают в блок 48 PSA для сепарации диоксида углерода, в результате чего получают поток продукта, богатого диоксидом углерода, и поток продукта, богатого водородом. Поток продукта, богатого водородом, подвергают компрессии в компрессоре 58 до давления чуть выше давления потока, подаваемого в блок парового риформинга, и рециркулируется в риформер 14, где его объединяют с потоком, подаваемым в риформер.

Целью настоящего изобретения является предоставление альтернативного способа обеспечения наличия водорода в исходном потоке, который подают в риформер системы получения водорода, и к способу получения водорода. В частности, целью настоящего изобретения является предоставление экономичного и/или надежного способа обеспечения наличия водорода в исходном потоке, который подают в риформер системы получения водорода, и к способу получения водорода.

#### **Краткое изложение сущности изобретения**

Варианты осуществления изобретения, главным образом, относятся к системе и способу получения водорода.

В соответствии с одним вариантом осуществления изобретения предоставляется система для получения водорода. Система включает, при необходимости, один или более этапов кондиционирования газа, выбранных из следующих этапов: этапа гидрогенизации, этапа десульфуризации и этапа предварительного риформинга, при этом этап кондиционирования, который расположен по ходу процесса ранее других, предназначен для получения углеводородного потока, богатого водородом, и затем на этом этапе осуществляют переработку указанного потока углеводородного сырья в кондиционированный углеводородный поток. Система дополнительно содержит блок парового риформинга, расположенный по ходу процесса после одного или более необязательных блоков кондиционирования газа, и линию добавления пара, предназначенную для добавления пара, расположенную по ходу процесса перед блоком парового риформинга. Указанный блок парового риформинга предназначен для обработки углеводородного потока, богатого водородом, или кондиционированного углеводородного потока вместе с добавленным паром в поток, прошедший риформинг. Система дополнительно включает мембранную водородную установку, расположенную по ходу процесса после указанного блока парового риформинга, при этом указанная мембранная водородная установка содержит проницаемую для водорода мембрану и предназначена для прохождения по меньшей мере части потока, прошедшего риформинг, на первую сторону указанной проницаемой для водорода мембраны, и прохождения потока углеводородного сырья на вторую сторону указанной проницаемой для водорода мембраны. В ходе работы системы водород попадает из потока, прошедшего риформинг, с первой стороны в поток углеводородного сырья на второй стороне, в результате чего образуется углеводородный поток, богатый водородом. Система дополнительно содержит сепарационную установку, расположенную по ходу процесса после первой стороны мембранной водородной установки, при этом указанная сепарационная установка предназначена для разделения потока, прошедшего риформинг, который выходит с первой стороны мембранной водородной установки, на газообразный водородный продукт и отходящий газ.

Поток, прошедший риформинг, подают на первую сторону мембранной установки. Водород из потока, прошедшего риформинг, проходит через проницаемую для водорода мембрану с первой стороны на вторую сторону мембраны. Таким образом, содержание водорода в потоке, выходящем из первой части мембранной установки, немного меньше по сравнению с содержанием водорода в потоке, прошедшем риформинг, перед мембранной установкой. Поскольку мембрана, как правило, является проницаемой для любого компонента, небольшие количества потока углеводородного сырья могут поступать в поток, прошедший риформинг. По этой причине система дополнительно содержит сепарационную установку

после мембранной установки на стороне ретентата, которая предназначена для очистки потока, прошедшего риформинг, выходящего из мембранной установки. Таким образом, комбинация мембранной водородной установки и сепарационной установки обеспечивает очистку газообразного водородного продукта, при этом из газообразного водородного продукта удаляют  $\text{CO}_2$  и другие компоненты, такие как метан, который попал в поток, прошедший риформинг, из потока углеводородного сырья.

Таким образом, мембранную водородную установку используют в системе по изобретению, чтобы рециркулировать водород непосредственно в поток углеводородного сырья. Это возможно благодаря тому, что парциальное давление водорода в потоке, прошедшем риформинг, является достаточно высоким по сравнению с давлением водорода в потоке углеводородного сырья, чтобы водород мог проходить через блок с проницаемой для водорода мембраной. Когда поток углеводородного сырья используют в качестве продувочного газа в мембранной установке в системе по изобретению, водород подают непосредственно в поток углеводородного сырья, таким образом, можно не использовать компрессор для повышения давления водорода с целью его рециркуляции в поток углеводородного сырья. В результате обеспечивается более простая и дешевая система получения водорода. Кроме того, требования по энергообеспечению и техническому обслуживанию становятся менее строгими. Наконец, надежность системы улучшается в результате того, что надежность мембранной установки, как правило, выше, чем у компрессора.

Первая сторона проницаемой для водорода мембраны также именуется стороной ретентата, а вторая сторона проницаемой для водорода мембраны также именуется стороной пермеата, поскольку основным газообразным компонентом, проникающим в поток углеводородного сырья через проницаемую для водорода мембрану, является водород из потока, прошедшего риформинг. Поток, прошедший риформинг, после прохождения через сторону ретентата мембранной установки представляет собой поток, прошедший риформинг, с немного пониженным содержанием водорода, в то время как пермеатный газ, а именно углеводородный поток, богатый водородом, представляет собой газ, насыщенный необходимым количеством водорода.

Поток, прошедший риформинг, который подают на первую сторону мембранной водородной установки, представляет собой газовый поток, богатый водородом. Поток, прошедший риформинг, может содержать иные компоненты, помимо водорода, однако важной особенностью является то, что парциальное давление водорода на первой стороне проницаемой для водорода мембраны выше, чем парциальное давление водорода на стороне ретентата проницаемой для водорода мембраны, чтобы переход водорода со стороны ретентата на сторону пермеата осуществлялся более эффективно.

Один или более этапов кондиционирования газа выбраны из следующих этапов: этапа гидрогенизации, этапа десульфуризации и этапа предварительного риформинга. В одном реакторе могут осуществляться два или три отдельных этапа, или любой из этапов может осуществляться в отдельном реакторе. Если в системе по настоящему изобретению присутствуют все три этапа, порядок обычно такой: этап гидрогенизации, затем этап десульфуризации, за которым следует этап предварительного риформинга. Это также обычный порядок, если присутствуют лишь два этапа.

На этапе гидрогенизации происходит насыщение углеводородов в углеводородном потоке, богатом водородом. На этапе десульфуризации происходит удаление соединений серы, связанных с углеводородами в углеводородном потоке, богатом водородом. На этапе предварительного риформинга происходит предварительный риформинг углеводородного потока, богатого водородом. Как правило, этап предварительного риформинга является адиабатическим. В зависимости от состава углеводородного потока, богатого водородом, в системе может отсутствовать какой-либо один или более этапов кондиционирования, или система может включать один, два или три этапа кондиционирования газа.

Перед блоком риформинга в систему добавляют пар. В случае если система включает этап предварительного риформинга, пар должен добавляться перед этапом предварительного риформинга. В этом случае пар может добавляться перед двумя этапами: перед этапом предварительного риформинга и между этапом предварительного риформинга и блоком риформинга, или пар может добавляться только перед этапом предварительного риформинга.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения сепарационная установка представляет собой блок адсорбции при переменном давлении, блок адсорбции при переменной температуре или комбинацию блока сепарации диоксида углерода и криогенного блока. Криогенный блок представляет собой блок, обеспечивающий криогенный процесс для разделения смеси  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и других газов на поток практически чистого  $\text{CO}$ , поток практически чистого  $\text{H}_2$  и поток остальных компонентов сырья.

В соответствии с одним из вариантов осуществления системы по изобретению мембранная водородная установка содержит полимерную мембрану или керамическую мембрану. Полимерная мембрана является предпочтительной из-за ее относительно низкой себестоимости. Керамические мембраны являются предпочтительными из-за их высокой термической стабильности.

В соответствии с одним из вариантов осуществления системы по настоящему изобретению в мембранной водородной установке движение потока, прошедшего риформинг, и потока углеводородного сырья происходит в противоположном или в параллельном направлении. Когда поток, прошедший риформинг, и поток углеводородного сырья поступают в противоположном направлении в мембранной

водородной установке, наибольшая сила проникновения водорода достигается вдоль длины мембраны, поскольку это обеспечивает наибольший перепад давления. Более того, если лишь относительно малую часть потока, прошедшего риформинг, подают в мембранную водородную установку, особенно предпочтительно, если движение потока, прошедшего риформинг, и потока углеводородного сырья происходит в противоположном направлении.

В соответствии с одним из вариантов осуществления системы по изобретению мембранная установка содержит внешнюю трубу и множество полых, проницаемых для водорода мембран. Такая мембрана может представлять собой сотни полых волокон в мембранной установке. Внешняя труба может представлять собой емкость под давлением. В одном из вариантов осуществления изобретения внутренняя часть полых мембран составляет первую сторону мембраны, а пространство между внешней трубой и полыми, проницаемыми для водорода мембранами составляет вторую сторону. Таким образом, поток, прошедший риформинг, подают во внутреннюю часть полых мембран, в то время как поток углеводородного сырья подают в пространство между полыми трубами и внешней трубкой, а поток водорода поступает изнутри наружу. В еще одном варианте осуществления изобретения поток, прошедший риформинг, подают в пространство между полыми трубами и внешней трубкой, в то время как поток углеводородного сырья подают в полые мембраны, а поток водорода поступает снаружи внутрь.

В одном из вариантов осуществления система по настоящему изобретению дополнительно содержит блок конверсии водяного газа, расположенный после указанного блока парового риформинга и перед указанной мембранной водородной установкой, при этом указанный блок конверсии водяного газа предназначен для конверсии пара и монооксида углерода в потоке, прошедшем риформинг, с получением водорода и диоксида углерода. В этом случае поток, который подают в мембранную установку, прошел этап риформинга и этап конверсии водяного газа. Тем не менее, если не предусмотрено иное, газ, поступающий в мембранную установку, именуется потоком, прошедшим риформинг, даже в том случае, когда имел место этап конверсии водяного газа.

Следует отметить, что помимо подробно описанных этапов могут осуществляться этапы нагрева газа, высушивания, а также этапы обработки газа иными способами.

В соответствии с еще одним аспектом изобретения предоставляется способ получения водорода, при этом указанный способ включает следующие этапы: при необходимости, обработку углеводородного потока, богатого водородом, на одном или более этапах кондиционирования газа, выбранных из следующих этапов: этапа гидрогенизации, этапа десульфуризации и этапа предварительного риформинга, при этом один или более этапов кондиционирования газа предназначены для получения углеводородного потока, богатого водородом, и затем на этих этапах осуществляют переработку указанного потока углеводородного сырья в кондиционированный углеводородный поток; добавление пара к углеводородному потоку, богатому водородом, или к кондиционированному углеводородному потоку; риформинг указанного углеводородного потока, богатого водородом, или кондиционированного углеводородного потока вместе с добавленным паром в поток, прошедший риформинг, в блоке парового риформинга после одного или более блоков кондиционирования газа; подачу по меньшей мере части потока, прошедшего риформинг, в мембранную водородную установку, которая расположена после указанного блока парового риформинга. Мембранная водородная установка содержит проницаемую для водорода мембрану и предназначена для прохождения по меньшей мере части потока, прошедшего риформинг, на первую сторону указанной проницаемой для водорода мембраны, и прохождения потока углеводородного сырья на вторую сторону указанной проницаемой для водорода мембраны, таким образом, водород попадает из потока, прошедшего риформинг, с первой стороны в поток углеводородного сырья на второй стороне, в результате чего образуется углеводородный поток, богатый водородом. Способ дополнительно включает этап разделения потока, прошедшего риформинг, который выходит с первой стороны мембранной водородной установки, на газообразный водородный продукт и отходящий газ в сепарационной установке, расположенной по ходу процесса после первой стороны мембранной водородной установки.

В одном из вариантов осуществления изобретения парциальное давление водорода в потоке, прошедшем риформинг, составляет 5-25 бар и.д. Предпочтительно парциальное давление водорода в потоке, прошедшем риформинг, составляет 10-25 бар и.д. Это обеспечивает достаточное проникновение водорода в поток углеводородного сырья из-за разницы парциального давления водорода на двух сторонах проницаемой для водорода мембраны.

Дополнительные варианты осуществления способа соответствуют описанным выше вариантам осуществления системы с соответствующими преимуществами. Поэтому здесь не будет приводиться их подробное описание.

Далее приводится подробное описание вариантов осуществления настоящего изобретения со ссылкой на прилагаемый чертеж. Приводится описание примеров вариантов осуществления, достаточно подробное для иллюстрации изобретения. Тем не менее, такое подробное описание не ограничивает возможные модификации вариантов осуществления; напротив, цель состоит в том, чтобы охватить все возможные модификации, эквивалентные и альтернативные варианты, которые соответствуют сущности и объему настоящего изобретения, согласно определению в прилагаемой формуле изобретения.

### Краткое описание чертежа

На чертеже показан вариант осуществления системы для получения водорода по настоящему изобретению.

### Подробное описание чертежа

На чертеже показан пример варианта осуществления системы 100 для получения водорода по настоящему изобретению. Система 100 предназначена для получения потока 15 водорода.

Система 100 включает два блока 22, 24 кондиционирования газа. Например, блок 22 кондиционирования газа, расположенный первый по ходу процесса, включает два этапа кондиционирования газа, а именно: этап гидрогенизации и этап десульфуризации. Блок 24 кондиционирования газа, расположенный по ходу процесса после блока 22 кондиционирования газа, включает этап предварительного риформинга, например, в виде адиабатического предварительного риформера с одним или несколькими слоями катализатора предварительного риформинга (не показаны на чертеже). После двух блоков 22, 24 кондиционирования газа находится блок 26 парового риформинга, который в ходе функционирования нагревают с помощью нагревательного блока 28, например, с помощью одного или более рядов горелок. Блок 26 парового риформинга предназначен для обработки углеводородного потока 2, богатого водородом, или кондиционированного углеводородного потока 6 вместе с добавленным паром 5 в поток 8, прошедший риформинг.

Мембранная установка 34 расположена по ходу процесса после блока 26 парового риформинга, в нее поступает поток 11, прошедший риформинг, богатый водородом.

Поток 8, прошедший риформинг, выходящий из блока 26 парового риформинга, проходит этап конверсии водяного газа в блоке 30 конверсии водяного газа, в результате чего получают поток 9, прошедший риформинг и этап конверсии водяного газа. Поток 9, прошедший риформинг и этап конверсии водяного газа, может, при необходимости, подвергаться сушке путем конденсации воды в сепарационную установку 32. Как правило, сепарационная установка 32 расположена после мембранной водородной установки 34, как показано на фиг. 1, и поток, покидающий сепарационную установку, представляет собой высушенный поток 11, прошедший риформинг и этап конверсии водяного газа. Вода выходит из сепарационной установки в виде потока 10.

Пунктирные линии, которыми обозначены блоки 32, 22 и 24 на фиг. 1, указывают, что эти блоки, при необходимости, могут присутствовать или отсутствовать.

В ходе работы системы 100 поток 1 углеводородного сырья подают в нагревательный блок 28 в качестве топлива и в виде исходного потока 1 в необязательные блоки 22, 24 кондиционирования газа или в блок 26 парового риформинга через мембранную водородную установку 34. Нагревательный блок 28 содержит, например, несколько горелок, в которых осуществляют сжигание потока 1 углеводородного сырья в качестве топлива для внешнего нагрева 7 труб (не показаны) блока 26 риформинга. В блоке 26 парового риформинга может осуществляться верхний нагрев, нижний, боковой нагрев или нагрев в любой другой подходящей конфигурации. В зависимости от конфигурации горелок нагревательного блока 28 теплопередача может происходить в виде конвекционного нагрева, нагрева излучением или сочетанием этих видов нагрева. Этот блок обозначен стрелкой 7 на фиг. 1.

Мембранная водородная установка 34 содержит проницаемую для водорода мембрану и предназначена для прохождения потока 11, прошедшего риформинг, на первую сторону 34а проницаемой для водорода мембраны, и прохождения потока 1 углеводородного сырья на вторую сторону 34b проницаемой для водорода мембраны, чтобы в ходе работы системы 100 водород попадал из потока 11, прошедшего риформинг, с первой стороны 34а в поток 1 углеводородного сырья на второй стороне 34b, в результате чего образуется углеводородный поток 2, богатый водородом.

Такая первая сторона 34а проницаемой для водорода мембраны также именуется стороной ретента, а вторая сторона 34b проницаемой для водорода мембраны также именуется стороной пермеата, поскольку основным газообразным компонентом, проникающим в поток 1 углеводородного сырья через проницаемую для водорода мембрану, является водород из потока 11, прошедшего риформинг. В системе 100 потоки 1 и 11 проходят в противоположных направлениях; однако изобретение не ограничивается лишь этой конфигурацией, и, в качестве альтернативы, потоки 1 и 11 могут проходить в мембранной водородной установке в одном направлении.

Поток 11, прошедший риформинг, который подают на первую сторону мембранной водородной установки 34, представляет собой газ, содержащий водород и монооксид углерода. После прохождения мембранной водородной установки 34 состав компонентов газа немного меняется, в результате чего получают поток 12, прошедший риформинг. Таким образом, после мембранной установки 34 содержание водорода в потоке 12, прошедшем риформинг, немного снижается по сравнению с содержанием водорода в потоке 11, прошедшем риформинг, в то время как газ со стороны пермеата, а именно, углеводородный поток 2, богатый водородом, представляет собой газ с повышенным содержанием водорода по сравнению с потоком 1 углеводородного сырья. При выборе правильных параметров мембранной водородной установки 34 углеводородный поток 2, богатый водородом, может быть насыщен необходимым количеством водорода.

Перед блоком риформинга в систему добавляют пар 5. В случае если система 100 содержит блок 24

предварительного риформинга, пар 5 добавляют перед блоком 24 предварительного риформинга. В случае если система 10 не содержит блок 24 предварительного риформинга или этап предварительного риформинга, пар 5 добавляют перед блоком 26 парового риформинга. В качестве альтернативы, пар 5 может добавляться перед двумя этапами: перед блоком 24 предварительного риформинга и между блоком 24 предварительного риформинга и блоком 26 парового риформинга. В случае если система 100 содержит блок 22 предварительного кондиционирования, который включает, например, этап гидрогенизации и этап десульфуризации, в поток 3, выходящий из блока 22 предварительного кондиционирования, добавляют пар 5, в результате чего получают поток 4. Затем поток 4 подают во второй блок 24 предварительного кондиционирования, например, в адиабатический блок предварительного риформинга, в результате чего получают поток 6, прошедший предварительное кондиционирование, с добавлением пара (из канала подачи пара 5). Поток 6, прошедший предварительное кондиционирование, подают в блок 26 риформинга.

Если система 100 содержит более одного этапа кондиционирования газа, порядок этапов кондиционирования газа, как правило, таков, что этап гидрогенизации (при его наличии) является самым первым из этапов кондиционирования газа, за которым следует этап десульфуризации (при его наличии), в то время как этап предварительного риформинга, как правило, является последним этапом кондиционирования газа.

Кроме того, система 100, как правило, содержит сепарационную установку. Такая сепарационная установка представляет собой сепарационную установку 32 между блоком 30 конверсии водяного газа и мембранной водородной установкой 34, в такой сепарационной установке осуществляют отделение воды 10 от потока 9, прошедшего риформинг, и этап конверсии водяного газа.

После мембранной водородной установки 34 находится сепарационная установка 36 в виде блока адсорбции. Блок 36 адсорбции представляет собой блок адсорбции при переменной температуре (TSA) или блок адсорбции при переменном давлении (PSA). В блоке 36 адсорбции осуществляют отделение ненужных компонентов в потоке 12, прошедшем риформинг, в виде отходящего газа 16. Отходящий газ 16, как правило, содержит углеводороды и может в дальнейшем использоваться в качестве топлива горелок нагревательного блока 28. Остаточный газ 15 из блока адсорбции представляет собой газообразный продукт в виде газообразного водорода значительной степени чистоты.

В качестве альтернативы блоку адсорбции сепарационная установка 36 может представлять собой комбинацию блока сепарации диоксида углерода, который может также именоваться десорбер для  $\text{CO}_2$ , и криогенного блока, расположенного после десорбера для  $\text{CO}_2$ . В этом варианте осуществляют удаление диоксида углерода из потока 12, прошедшего риформинг, который выходит с первой стороны мембранной водородной установки 34, и полученный газ подают в криогенный блок. Из криогенного блока выходит газообразный водородный продукт значительной степени чистоты, газообразный монооксид углерода, а также отходящий газ. Отходящий газ может в дальнейшем использоваться в качестве топлива горелок нагревательного блока 28.

В системе 100 потоки 11 и 1 проходят в противоположных направлениях; однако изобретение не ограничивается лишь этой конфигурацией, и, в качестве альтернативы, потоки 1 и 11 могут проходить в мембранной водородной установке в одном направлении.

При выборе правильных параметров мембранной водородной установки 34 углеводородный поток 2, богатый водородом, может быть насыщен необходимым количеством водорода.

Пример.

В табл. 2 ниже представлены результаты моделирования с использованием мембраны на основе полимерного материала. В качестве примера, для моделирования была использована мембрана, выполненная на основе мембраны полимерного типа. Относительные значения проницаемости используемой мембраны указаны в табл. 1 ниже.

Таблица 1

Соединение	Относительная проницаемость
$\text{H}_2\text{O}$	>400
$\text{H}_2$	90
$\text{CO}_2$	30
$\text{O}_2$	9
$\text{CO}$	1,8
$\text{N}_2$	1
$\text{CH}_4$	0,6

По оценкам относительная проницаемость этана составляет 0,06. Таким образом, ясно, что моделируемая мембрана имеет высокую проницаемость в отношении водорода и более низкую проницаемость в отношении монооксида углерода, азота, метана и этана.

При моделировании в качестве сырья для первой стороны проницаемой для водорода мембраны использовали обогащенный водородом газ, содержащий 0,2%  $\text{N}_2$ , 5,7%  $\text{CH}_4$ , 4,4%  $\text{CO}$ , 15,4%  $\text{CO}_2$  и 74,3%

$H_2$ , а в качестве сырья для второй стороны проницаемой для водорода мембраны использовали поток углеводородного сырья, содержащий 1,3%  $N_2$ , 97%  $CH_4$ , 0,7%  $CO_2$  и 1%  $C_2H_6$ . В модели для упрощения использовали внешнюю трубу, куда подавали газ, богатый водородом, которая была отделена от внутренней трубы, куда подавался углеводородный исходный поток, и мембрана, которая располагалась в стенке между этими трубами, причем подачу обоих потоков осуществляли в противоположных направлениях. Коэффициенты массопереноса для соединений в табл. 2 были подобраны таким образом, чтобы концентрация  $H_2$  в углеводородном сырье на выходе составляла приблизительно 2%.

Значения молярного расхода газа, богатого водородом, на первой стороне мембраны и потока углеводородного сырья на второй стороне мембраны были одинаковыми; однако предполагалось, что давление газа, богатого водородом, составляло 23,5 бар и.д., а давление потока углеводородного сырья - 30 бар и.д. Следует отметить, что через мембрану может проходить любой компонент, однако скорость прохождения определяется относительной проницаемостью определенной мембраны и разностью парциального давления. Таким образом,  $H_2$ ,  $CO_2$  и  $CO$  будут проходить из газа, богатого водородом, на первой стороне проницаемой для водорода мембраны в поток углеводородного сырья, поскольку парциальное давление определенных компонентов газа определяет направление перехода компонентов. Фактическая скорость переноса компонентов газа из газа, богатого водородом, в углеводородное сырье в данном случае составляет 8479  $nm^3/ч.$  для  $H_2$ , 564  $nm^3/ч.$  для  $CO_2$  и 11  $nm^3/ч.$  для  $CO$ , что является совокупным эффектом различий в парциальном давлении и относительной проницаемости для соединений.

Таблица 2

Расход потока, [ $nm^3/ч.$ ]	P [бар и.д.]	$N_2$ [%]	$CH_4$ [%]	$CO$ [%]	$CO_2$ [%]	$H_2$ [%]	$C_2H_6$ [%]	
Газ, поступающий на первую сторону мембраны, проницаемой для $H_2$								
На подаче:	382000	23,5	0,2	5,7	4,4	15,4	74,3	0,0
На выходе	373038	23,0	0,2	5,9	4,5	15,6	73,8	0,0
Углеводородное сырье (вторая сторона мембраны, проницаемой для $H_2$ )								
На подаче:	382000	30,0	1,3	97,0	0,0	0,7	0,0	1,0
На выходе	390962	30,0	1,3	94,8	0,0	0,8	2,2	1,0

Поскольку парциальное давление углеводородов в потоке углеводородного сырья выше, чем парциальное давление в газе, богатом водородом, углеводороды будут перемещаться в газ, богатый водородом. При предполагаемой низкой проницаемости  $C_2H_6$  и низком парциальном давлении фактический поток этих углеводородов очень мал и практически несущественный с точки зрения общего массового баланса. Однако было обнаружено, что скорость переноса метана из углеводородного сырья в газ, богатый водородом, составляет 91  $nm^3/ч.$

В целом, результаты в табл. 2 показывают, что мембрана полимерного типа может способствовать переносу водорода в однопроходной мембране с высокой селективностью, поскольку 93% потока (относительно общего потока в обоих направлениях) по мембране составлял водород.

Изобретение проиллюстрировано описанием различных вариантов осуществления, и хотя эти варианты осуществления описаны довольно подробно, заявитель не намерен ограничивать объем прилагаемой формулы изобретения таким подробным описанием. Специалистам очевидны дополнительные преимущества и возможные модификации. Следовательно, изобретение в общих аспектах не ограничивается приведенными конкретными деталями, типичными способами и пояснительными примерами. Соответственно, допустимы отклонения от таких деталей без искажения сущности или объема общей изобретательской концепции заявителя.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Система для получения водорода, включающая блок парового риформинга, расположенный по ходу процесса после одного или более опциональных блоков кондиционирования газа; линию добавления пара, предназначенную для добавления пара, расположенную по ходу процесса перед блоком парового риформинга, и при этом указанный блок парового риформинга предназначен для переработки углеводородного потока, богатого водородом, вместе с добавленным паром в поток, прошедший риформинг; мембранную водородную установку, расположенную по ходу процесса после указанного блока парового риформинга, при этом указанная мембранная водородная установка содержит проницаемую для водорода мембрану и предназначена для обеспечения возможности прохождения по меньшей мере части потока, прошедшего риформинг, на первой стороне указанной проницаемой для водорода мембраны, и прохождения потока углеводородного сырья на второй стороне указанной проницаемой для водорода мембраны, так что в ходе работы системы водород попадает из потока, прошедшего риформинг, на первой стороне в поток углеводородного сырья на второй стороне, в результате чего образуется указанный

углеводородный поток, богатый водородом; и

сепарационную установку, расположенную по ходу процесса после первой стороны мембранной водородной установки, при этом указанная сепарационная установка предназначена для разделения потока, прошедшего риформинг, который выходит с первой стороны мембранной водородной установки, на газообразный водородный продукт и отходящий газ.

2. Система для получения водорода по п.1, дополнительно включающая один или более этапов кондиционирования газа, выбранных из следующих этапов: этапа гидрогенизации, этапа десульфуризации и этапа предварительного риформинга, при этом этап, расположенный по ходу процесса ранее одного или более этапов кондиционирования газа, предназначен для получения углеводородного потока, богатого водородом, и для переработки указанного потока углеводородного сырья в кондиционированный углеводородный поток, при этом указанный блок парового риформинга предназначен для переработки кондиционированного углеводородного потока вместе с добавленным паром в поток, прошедший риформинг.

3. Система для получения водорода по п.1 или 2, отличающаяся тем, что указанная сепарационная установка представляет собой блок адсорбции при переменном давлении, блок адсорбции при переменной температуре или комбинацию блока сепарации диоксида углерода и криогенного блока.

4. Система для получения водорода по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что указанная мембранная водородная установка содержит полимерную мембрану или керамическую мембрану.

5. Система для получения водорода по любому из пп.1-4, отличающаяся тем, что поток, прошедший риформинг, и поток углеводородного сырья предназначены для прохождения в противоположном направлении или в параллельном направлении в мембранной водородной установке.

6. Система для получения водорода по любому из пп.1-5, отличающаяся тем, что указанная мембранная установка содержит внешнюю трубу и множество полых, проницаемых для водорода мембран.

7. Система для получения водорода по любому из пп.1-6, которая дополнительно включает блок конверсии водяного газа, расположенный после указанного блока парового риформинга и перед указанной мембранной водородной установкой, при этом указанный блок конверсии водяного газа предназначен для конверсии пара и монооксида углерода в потоке, прошедшем риформинг, с получением водорода и диоксида углерода.

8. Способ получения газообразного водорода, включающий следующие этапы:

добавление пара к богатому водородом углеводородному потоку или богатому водородом кондиционированному углеводородному потоку;

риформинг указанного углеводородного потока, богатого водородом, вместе с добавленным паром в поток, прошедший риформинг, в блоке парового риформинга после одного или более блоков кондиционирования газа;

подача по меньшей мере части потока, прошедшего риформинг, в мембранную водородную установку, расположенную по ходу процесса после указанного блока парового риформинга, при этом указанная мембранная водородная установка содержит проницаемую для водорода мембрану и предназначена для обеспечения возможности прохождения по меньшей мере части потока, прошедшего риформинг, на первую сторону указанной проницаемой для водорода мембраны, и прохождения потока углеводородного сырья на вторую сторону указанной проницаемой для водорода мембраны, так что водород попадает из потока, прошедшего риформинг, с первой стороны в поток углеводородного сырья на второй стороне, в результате чего образуется указанный углеводородный поток, богатый водородом; и

разделение потока, прошедшего риформинг, который выходит с первой стороны мембранной водородной установки, на газообразный водородный продукт и отходящий газ в сепарационной установке, расположенной по ходу процесса после первой стороны мембранной водородной установки.

9. Способ по п.8, дополнительно включающий этапы прохождения углеводородного потока, богатого водородом, через один или более этапов кондиционирования газа, выбранных из следующих этапов: этапа гидрогенизации, этапа десульфуризации и этапа предварительного риформинга, при этом один или более этапов кондиционирования газа предназначены для получения углеводородного потока, богатого водородом, и риформинга указанного кондиционированного углеводородного потока вместе с добавленным паром в поток, прошедший риформинг, в блоке парового риформинга после одного или более блоков кондиционирования газа.

10. Способ по п.8, отличающийся тем, что указанная сепарационная установка представляет собой блок адсорбции при переменном давлении, блок адсорбции при переменной температуре или комбинацию блока сепарации диоксида углерода и криогенного блока.

11. Способ по любому из пп.8-10, отличающийся тем, что парциальное давление водорода в потоке, прошедшем риформинг, составляет 5-25 бар и.д.

12. Способ по любому из пп.8-11, отличающийся тем, что указанная мембранная водородная установка содержит полимерную мембрану или керамическую мембрану.

13. Способ по любому из пп.8-12, отличающийся тем, что поток, прошедший риформинг, и поток углеводородного сырья проходят в противоположном направлении или в параллельном направлении в

мембранной водородной установке.

14. Способ по любому из пп.8-13, который дополнительно включает этап отделения первой части потока, прошедшего риформинг, и подачу только указанной первой части на указанную первую сторону мембранной водородной установки.

15. Способ по любому из пп.8-14, отличающийся тем, что указанная мембранная установка содержит внешнюю трубу и множество полых, проницаемых для водорода мембран.

16. Способ по любому из пп.8-15, дополнительно включающий этап конверсии пара и монооксида углерода в потоке, прошедшем риформинг, с получением водорода и диоксида углерода в блоке конверсии водяного газа, расположенном по ходу процесса после указанного блока парового риформинга и перед указанной мембранной водородной установкой.

17. Способ по любому из пп.8-16, дополнительно включающий этап сепарации воды от потока, выходящего из мембранной водородной установки со стороны ретентата.

