

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.07.29

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

(22) Дата подачі заявки
2020.09.18

(54) УСТАНОВКА И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ АТР

(31) 201911041737; PA 2019 01525

(32) 2019.10.15; 2019.12.20

(33) IN; DK

(86) PCT/EP2020/076151

(87) WO 2021/073834 2021.04.22

(71) Заявитель:

ХАЛЬДОР ТОПСЁЭ А/С (DK)

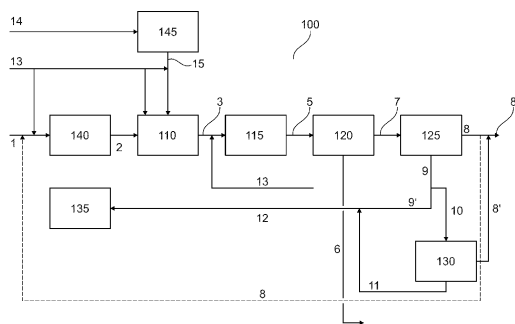
(72) Изобретатель:

**Кристенсен Стеффен Спангсберг
(DK), Сахан Арунабх (IN)**

(74) Представитель:

Квашнин В.П. (RU)

(57) Предоставляются установка и способ получения обогащенного водородом газа, причем указанный способ включает следующие стадии: реформинг углеводородного сырья на стадии реформинга с использованием устройства автотермического реформинга (ATR), в результате чего получают синтез-газ, содержащий CH_4 , CO , CO_2 , H_2 и H_2O ; преобразование указанного синтез-газа в преобразованную конфигурацию, включающее стадию высокотемпературного преобразования; пропускание преобразованного синтез-газа в первое устройство очистки водорода, т.е. устройство PSA; пропускание части отходящего газа из первого устройства очистки водорода во второе устройство очистки водорода и использование отходящего газа из первого и второго устройства очистки водорода, например, в качестве топлива для предварительного нагревателя перед ATR.



УСТАНОВКА И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ATR

Область техники настоящего изобретения

Настоящее изобретение относится к установке и способу получения водорода из углеводородного сырья, в котором углеводородное сырье подвергают риформингу для получения синтез-газа, подвергая синтез-газ стадии преобразования CO в CO₂ для обогащения синтез-газа водородом, а затем обрабатывая преобразованный газ в устройстве очистки водорода. В частности, изобретение касается риформинга углеводородного сырья в устройстве автотермического риформинга (ATR), за которым следует секция преобразования CO в CO₂ и очистка водорода, в котором очистка водорода включает первое устройство очистки водорода, такое как устройство адсорбции при переменном давлении (PSA), при этом получают обогащенный H₂ поток, а также поток отходящего газа PSA, и в котором по меньшей мере часть потока отходящего газа PSA подают во второе устройство очистки водорода, такое как устройство PSA. Обогащенный H₂ поток, полученный во втором устройстве PSA, при необходимости смешивают с обогащенным H₂ потоком, полученным в первом PSA. Отходящий газ из второго устройства PSA при необходимости смешивают с другой частью отходящего газа из первого PSA и используют в качестве топлива, например, в качестве топлива для пламенных нагревателей, расположенных выше по потоку от ATR.

Уровень техники настоящего изобретения

Следуя сегодняшнему спросу и конкурентности в производстве водорода, были предприняты значительные усилия по разработке оптимизированного производства для водородных установок с целью повышения общей энергетической эффективности и снижения капитальных затрат. Потребность в более рентабельном производстве водорода стимулировала разработку технологий и катализаторов для крупномасштабных установок по производству водорода, чтобы получить выгоду от эффекта масштаба.

Последние инновации заявителя (Topsøe) в технологии производства водорода и разработка нового поколения современных катализаторов обеспечивают высокоэффективное производство водорода и высокую надежность установки даже для больших однолинейных мощностей.

В европейском патенте EP 2674394 раскрывается процесс парового риформинга метана (SMR) для получения водорода с одновременным улавливанием CO₂ из процесса. Процесс требует применения SMR с последующим преобразованием, удалением воды и совокупностью по меньшей мере 3 слоев PSA. Хвостовой газ PSA используется в качестве топливного газа в радиантной части SMR.

В патенте США US 7985399 раскрывается способ производства водорода, в котором поток синтез-газа получают посредством газификации углеродсодержащего вещества. В данном цитируемом источнике упоминается использование двух устройств PSA, в которых хвостовой газ PSA (отходящий

газ PSA) из второго устройства PSA используется в качестве топлива на стадии парового риформинга и в соединении с использованием двух линий синтез-газа: первая линия, соответствующая синтез-газу, полученному посредством газификации углеродсодержащего сырья, и вторая линия, использующая PSA-хвостовой газ из первой линии в комбинации с паром и углеводородным сырьем, который затем подвергается риформингу с помощью обычного SMR, преобразуется и проходит через второе устройство PSA. Хвостовой газ из данной второго устройства PSA используется в качестве топлива в SMR.

Патент США US 8124049 относится к высокоэффективному тепловому процессу извлечения водорода, требующему использования обычной SMR (печи риформинга) и сопутствующей системы регенерации тепла, в которой весь хвостовой газ (отходящий газ) из первого устройства PSA направляется в отдельное устройство PSA для удаления CO_2 .

В патенте США US 4553981 описан способ очистки водорода с использованием двух устройств PSA, причем отходящий газ PSA рециркулируют в устройство риформинга, используемое для производства синтез-газа, и/или в находящиеся ниже по потоку средства преобразования CO в CO_2 . В данном цитированном источнике ничего не говорится об использовании ATR и требуется также использование удаления CO_2 .

Сущность изобретения

Задачей настоящего изобретения является улучшение извлечения водорода и снижение потребления углеводородного сырья, что приводит к повышению энергетической эффективности в установке и способе производства водорода.

Другой задачей настоящего изобретения является снижение выбросов углекислого газа в установке и способе производства водорода.

Указанные и другие задачи решаются посредством настоящего изобретения.

Соответственно, в первом аспекте предложена установка для получения обогащенного водородом потока из основного углеводородного сырья, причем указанная установка включает:

- секцию риформинга, причем указанная секция риформинга содержит устройство автотермического риформинга (ATR), причем указанное ATR предназначено для приема углеводородного сырья и превращения его в поток синтез-газа;
- секцию преобразования CO в CO₂, указанная секция преобразования CO в CO₂ содержит блок высокотемпературного преобразования (HTS), причем указанный блок высокотемпературного преобразования предназначен для приема потока синтез-газа из ATR и его преобразования на стадии высокотемпературного преобразования, тем самым обеспечивая поток преобразованного синтез-газа;

- секцию отделения воды, указанная секция отделения воды содержит блок отделения, причем указанная секция отделения воды предназначена для приема потока преобразованного синтез-газа из указанной секции преобразования CO в CO_2 и отделения воды от указанного потока преобразованного синтез-газа в виде потока технологического конденсата в указанном блоке отделения, тем самым обеспечивая поток преобразованного синтез-газа, обедненного водой;
- первое устройство очистки водорода, предназначенное для приема указанного потока преобразованного синтез-газа, обедненного водой, из указанного блока отделения и разделения его на первый поток водорода высокой чистоты и первый поток отходящего газа;
- средство для разделения указанного первого потока отходящего газа на первый топливный поток отходящего газа и первый питающий поток отходящего газа;
- второе устройство очистки водорода, предназначенное для приема указанного питающего потока отходящего газа, и разделения его на второй поток водорода высокой чистоты и второй топливный поток отходящего газа; и
- указанная секция риформинга дополнительно содержит по меньшей мере один пламенный нагреватель, предназначенный для предварительного нагрева указанного основного углеводородного сырья

перед его подачей в указанное ATR, и указанное устройство предназначено для подачи указанного первого топливного потока отходящего газа и/или указанного второго топливного потока отходящего газа в качестве топлива для указанного по меньшей мере одного пламенного нагревателя.

Необходимо понимать, что средство для разделения указанного первого потока отходящего газа на первый топливный поток отходящего газа и первый питающий поток отходящего газа может быть частью указанного первого устройства очистки водорода. Такое средство предпочтительно реализовано в форме клапана.

Согласно изобретению секция риформинга включает в себя ATR и при необходимости также устройство предварительного риформинга, предпочтительно адиабатического предварительного риформинга, но при этом отсутствует устройство парового риформинга метана (SMR), т.е. использование обычного SMR (также обычно называемого как радиантная печь, или трубчатый риформер, или первичный риформер) исключается.

Это обеспечивает значительные преимущества с точки зрения потребления энергии и размера установки, поскольку теперь возможно, помимо прочего, работать при молярных отношениях пара к углероду значительно ниже 1 и, таким образом, значительно уменьшить количество пара, переносимого в установке/способе. В частности, установка позволяет работать без добавления пара между ATR и секцией преобразования CO в CO₂ или между ATR и любым из блоков преобразования в секции преобразования

CO в CO₂. Это обеспечивает техническое преимущество, заключающееся в том, что пар не проходит через пламенный нагреватель и ATR, тем самым уменьшая размер данного оборудования, режим работы пламенного нагревателя и потребление кислорода, тем самым также уменьшая размер воздухоразделительного устройства (ASU), используемого для обеспечения ATR кислородом. Кроме того, благодаря использованию двух устройств очистки водорода, как указано выше, комбинированное извлечение водорода улучшается до более чем 95%, в частности до более 99%, по сравнению с ситуацией, когда используется только одно устройство очистки водорода. В частности, обычно 10-15% водорода, обработанного в устройстве очистки водорода, т.е. устройстве адсорбции при переменном давлении (PSA) попадает в отходящий газ такого устройства. В соответствии с настоящим изобретением часть данного отходящего газа в виде питающего потока отходящего газа обрабатывается во втором устройстве очистки водорода, в результате чего дополнительно извлекается 85-90% водорода из отходящего газа и, таким образом, реализуется повышение степени извлечения водорода до 99%, а также снижение необходимого потока сырья (потока углеводородного сырья) в секцию риформинга.

Следует понимать, что в результате предварительного нагрева указанного основного углеводородного сырья (см., например, 1 на сопроводительной фигуре) получается углеводородное сырье (см., например, 2 на сопроводительной фигуре). ATR предназначено для приема углеводородного сырья и превращения его в поток синтез-газа. ATR также получает поток, со-

держаций кислород, предпочтительно из воздухоразделительного устройства (ASU).

В варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения, как указано выше, установка реализована без, т.е. с отсутствием устройства парового риформинга метана (SMR), расположенного выше по потоку от ATR. В другом варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения установка реализована без, т.е. с отсутствием секции удаления CO_2 , расположенной ниже по потоку от указанной секции преобразования CO в CO_2 и выше по потоку от указанной секции отделения воды. Другими словами, исключается использование секции удаления CO_2 между секцией преобразования CO в CO_2 и секцией отделения воды. Таким образом, достигается значительное сокращение размеров установки и затрат.

В другом варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения указанная установка дополнительно содержит компрессор, предназначенный для сжатия указанного первого питающего потока отходящего газа перед его подачей в указанное второе устройство очистки водорода. Это позволяет адаптировать давление к давлению водородного продукта, то есть к давлению обогащенного водородом потока (см., например, 8'' на сопроводительной фигуре). Перед входом во второе устройство очистки водорода первый питающий поток отходящего газа сжимают до давления, на 1-2 бар превышающего давление водородного продукта.

В другом варианте осуществления согласно первому аспекту первый поток водорода высокой чистоты смешивают со вторым потоком водорода высо-

кой чистоты с образованием обогащенного водородом потока. Последний становится тогда потоком водородного продукта.

В другом варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения указанный первый топливный поток отходящего газа и/или указанный второй топливный поток отходящего газа смешивают с образованием комбинированного топливного потока отходящего газа перед подачей в качестве топлива для указанного по меньшей мере одного пламенного нагревателя. Хотя возможно подавать каждый топливный поток отходящего газа из любого устройства очистки водорода индивидуально в пламенный нагреватель, однако более выгодно сначала объединить оба потока в один топливный поток отходящего газа. В пламенном нагревателе объединенный топливный поток отходящего газа затем используется в качестве топлива, предпочтительно вместе с отдельными топливным газом и воздухом для горения. Объединенный топливный поток отходящего газа или его часть также можно экспортировать в виде топливного газа. Упомянутый(е) топливный(е) поток(и) отходящего газа, отдельно или в комбинации, также может быть использован для других целей, таких как перегрев пара.

В другом варианте осуществления в соответствии с первым аспектом изобретения указанная секция риформинга дополнительно включает по меньшей мере одно устройство предварительного риформинга, которое расположено выше по потоку от ATR для предварительного риформинга указанного основного углеводородного сырья и образования указанного углеводородного сырья перед его подачей в ATR. В конкретном варианте осуществления указанная секция риформинга дополнительно включает

устройство гидрогенизации, устройство абсорбции серы, расположенные выше по потоку от указанного по меньшей мере одного устройства предварительного риформинга, и компрессор рециркуляции водорода для подачи части указанного первого потока водорода высокой чистоты в указанное основное углеводородное сырье перед его подачей на входную сторону указанного по меньшей мере одного устройства предварительного риформинга или перед его подачей на входную сторону указанного устройства гидрогенизации. Таким образом, дополнительно снижается потребление энергии, так как водород, полученный в процессе, используется в основном углеводородном сырье до его поступления в устройство гидрогенизации вместо использования внешних источников водорода. Другими словами, добавление водорода к основному углеводородному сырью дополнительно повышает энергоэффективность установки и способа.

Предпочтительно два или более адиабатических устройств предварительного риформинга расположены последовательно с промежуточным подогревателем(ями), т.е. между подогревателями устройства предварительного риформинга.

Следует понимать, что в данных вариантах осуществления обработка основного углеводородного сырья (см., например, 1 на сопроводительной фигуре) перед ATR, например, в устройстве предварительного риформинга или в устройстве гидрогенизации, за которым следует устройство абсорбции серы и устройство предварительного риформинга, приводит к указанному углеводородному сырью (см., например, 2 на сопроводительной фигуре) перед подачей в ATR.

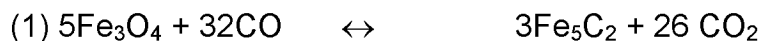
В другом варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения указанное первое устройство очистки водорода и указанное второе устройство очистки водорода выбраны из устройства адсорбции при переменном давлении (PSA), водородной мембраны, устройства криогенного разделения или их комбинаций, предпочтительно указанные первое и второе устройство очистки водорода представляют собой устройство PSA.

Следует понимать, что дополнительные устройства очистки водорода, т.е. третье устройство PSA может быть расположено после второго устройства очистки водорода для обработки отходящего газа из второго устройства очистки, тем самым производя третий топливный поток отходящего газа и третий поток водорода высокой чистоты.

В другом варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения блок высокотемпературного преобразования (HTS) содержит катализатор высокотемпературного преобразования (HTS) на основе промотированного оксида цинка-алюминия, предпочтительно размещенный внутри указанного блока HTS в виде одного или нескольких слоев катализатора, и предпочтительно, в котором катализатор HTS на основе промотированного оксида цинка-алюминия содержит в своей активной форме Zn и Al в молярном соотношении Zn/Al в диапазоне от 0,5 до 1,0 и долю щелочного металла в диапазоне от 0,4 до 8,0 % масс., и долю меди в диапазоне 0-10 % масс., в пересчете на массу окисленного катализатора.

В обычной водородной установке стандартное использование катализатора высокотемпературного преобразования на основе железа требует со-

отношения пар/углерод около 3,0, чтобы избежать образования карбида железа.



Образование карбида железа приводит к ослаблению гранул катализатора и может привести к разрушению катализатора и увеличению перепада давления.

Карбид железа катализирует образование побочных продуктов реакции Фишера-Тропша



Реакции Фишера-Тропша потребляют водород, в результате чего эффективность секции преобразования CO в CO₂ снижается.

Однако в соответствии с настоящим изобретением используется катализатор, не содержащий Fe, в частности промотированный катализатор на основе оксида цинка-алюминия. Например, катализатор преобразования Topsøe SK-501 FlexTM HT, который обеспечивает работу секции риформинга и секции высокотемпературного преобразования при соотношении пар/углерод до 0,3.

Таким образом, настоящая установка и/или способ, работающий при соотношении пар/углерод до 0,3, отличается от современных традиционных

водородных установок, которые основаны на секциях риформинга и/или преобразования CO в CO₂, работающих при соотношении пар/углерод около 1,5 или выше. В предпочтительных вариантах осуществления способ катализатор на основе оксида цинка-алюминия в его активной форме содержит смесь цинк-алюминиевой шпинели и оксида цинка в сочетании со щелочным металлом, выбранным из группы, состоящей из Na, K, Rb, Cs и их смесей, и при необходимости в комбинации с Cu. Катализатор, как указано выше, может иметь молярное соотношение Zn/Al в диапазоне от 0,5 до 1,0, содержание щелочного металла в диапазоне от 0,4 до 8,0 % масс. и содержание меди в диапазоне 0-10 %, в пересчете на массу окисленного катализатора.

Катализатор высокотемпературного преобразования, используемый согласно настоящему способу, не ограничен жесткими требованиями к отношению пара к углероду, что позволяет снизить соотношение пар/углерод как в секции преобразования CO в CO₂, так и в секции риформинга.

К тому же, достигается значительное снижение количества пара, переносимого в установке и/или способе, за счет чего уменьшается размер установки и потребление энергии. В частности, соотношение пар/углерод менее 2,0 имеет несколько преимуществ. Снижение соотношения пар/углерод в целом приводит к уменьшению потока сырья и пара через секцию риформинга и расположенные ниже по потоку секции охлаждения и очистки водорода. Низкое соотношение пар/углерод в секции риформинга и секции преобразования CO в CO₂ также обеспечивает более высокую производительность синтез-газа по сравнению с высоким соотношением

пар/углерод. Уменьшенный массовый поток через данные секции означает меньшие размеры оборудования и трубопроводов. Уменьшенный массовый поток также приводит к уменьшению производства низкотемпературных калорий, которые часто не могут быть использованы. Это означает, что существует потенциал как для снижения капитальных расходов (CapEx), так и операционных расходов (OpEx).

Поскольку требования к соотношению пар/углерод на стадии высокотемпературного преобразования в настоящем способе значительно снижены по сравнению с известными технологиями, настоящее изобретение позволяет снизить соотношение пар/углерод на входе в цикл, например, до 0,6 или как можно ниже в зависимости от возможных решений по преобразованию CO в CO₂, что более подробно поясняется ниже. Преимущество низкого соотношения пар/углерод для ATR и для всего способа в целом заключается в том, что на входе в цикл требуется меньшее оборудование из-за меньшего общего массового потока через установку.

Необходимо понимать, что термин «вход в цикл» означает секцию риформинга. Также следует понимать, что секция риформинга представляет собой секцию установки, включающую блоки до ATR включительно, т.е. ATR, или устройство предварительного риформинга и ATR, или устройство гидрирования и устройство абсорбции серы и устройство предварительного риформинга и ATR.

Установка предпочтительно включает также воздухоразделительное устройство (ASU), которое приспособлено для приема воздушного потока и

получения кислородсодержащего потока, который затем подается по трубопроводу к ATR.

Установка предпочтительно включает также трубопроводы для добавления пара к основному углеводородному сырью, к кислородсодержащему потоку, и к ATR, а также, при необходимости, к входу секции риформинга, например, к основному углеводородному сырью, а также к входу в секцию преобразования CO в CO₂, в частности, к блоку HTS, и/или к дополнительным блокам преобразования, расположенным ниже по потоку от блока HTS.

В еще одном варианте осуществления согласно первому аспекту изобретения секция преобразования CO в CO₂ содержит один или несколько дополнительных блоков высокотемпературного преобразования, расположенных последовательно, и/или один или несколько дополнительных блоков преобразования, расположенных ниже по потоку от блока высокотемпературного преобразования, в которой указанный один или несколько дополнительных блоков преобразования предпочтительно представляют собой один или несколько блоков среднетемпературного преобразования и/или один или несколько блоков низкотемпературного преобразования.

Предоставление дополнительных блоков преобразования или стадий преобразования повышает гибкость установки и/или способа при работе с низким соотношением пар/углерод. Низкое соотношение пар/углерод может привести к более низкому, чем оптимальное преобразование CO в CO₂, что означает, что в некоторых вариантах осуществления может быть

выгодно предусмотреть одну или несколько дополнительных стадий преобразования. Одна или несколько дополнительных стадий преобразования могут включать среднетемпературное (MT) преобразование и/или низкотемпературное (LT) преобразование и/или высокотемпературное преобразование. Вообще говоря, чем больше CO преобразуется на стадиях преобразования, тем больше получается H₂ и требуется меньший вход в цикл.

Это также видно из экзотермической реакции преобразования CO в CO₂:



Как указано выше, пар при необходимости может быть добавлен до и после стадии высокотемпературного преобразования, например, перед одной или несколькими последующими стадиями MT или LT и/или HT преобразования, чтобы максимизировать производительность указанных последующих HT, MT и/или LT стадий преобразования.

Наличие двух или более последовательных стадий высокотемпературного преобразования (например, стадия высокотемпературного преобразования, включающая два или более последовательных реактора преобразования, например, с возможностью охлаждения и/или добавления пара между ними) может быть выгодным, поскольку это может обеспечить повышенное преобразование CO в CO₂ при высокой температуре, что дает возможное снижение необходимого объема катализатора преобразования и, следовательно, возможное снижение капитальных затрат. Кроме того,

высокая температура снижает образование метанола, типичного побочного продукта стадии преобразования CO в CO₂.

Поскольку все еще может образовываться нежелательный метанол, в еще одном варианте осуществления в соответствии с первым аспектом установка дополнительно содержит секцию удаления метанола, расположенную между секцией преобразования CO в CO₂ и секцией отделения воды, при этом указанная секция метанола предназначена для отделения обогащенного метанолом потока от указанного потока преобразованного синтез-газа. Предпочтительно в указанном потоке преобразованного синтез-газа предусмотрена промывка водой для уменьшения количества метанола.

Предпочтительно стадии MT и LT преобразования можно проводить на промотированных катализаторах на основе меди/цинка/оксида алюминия. Например, тип катализатора низкотемпературного преобразования может быть LK-821-2, который характеризуется высокой активностью, высокой прочностью и высокой устойчивостью к отравлению серой. Для улавливания возможного хлора в газе и предотвращения попадания капель жидкости на катализатор преобразования может быть установлен верхний слой специального катализатора.

Стадию MT преобразования можно осуществлять при температурах от 190 до 360°C.

Стадия LT преобразования может быть осуществлена при температурах $T_{\text{росы}}$ от +15 до 290°C, например, от 200 до 280°C. Например, температура на входе низкотемпературного преобразования составляет $T_{\text{росы}}$ от +15 до 250°C, например, от 190 до 210°C.

Уменьшение соотношения пар/углерод приводит к снижению точки росы технологического газа, а это означает, что можно снизить температуру на входе в стадии MT и/или LT преобразования. Более низкая температура на входе может означать меньший проскок CO на выходе из реакторов преобразования, что также является преимуществом для установки и/или способа.

Во втором аспекте изобретения также предложен способ получения обогащенного водородом потока из основного углеводородного сырья, причем указанный способ включает следующие стадии:

- предоставление установки, как определено в настоящем документе;
- введение углеводородного сырья в ATR и превращение его в поток синтез-газа;
- введение потока синтез-газа из ATR в секцию преобразования CO в CO₂ и его преобразование на стадии высокотемпературного преобразования, тем самым обеспечивая поток преобразованного газа;

- введение потока преобразованного газа из секции преобразования CO в CO₂ в секцию отделения воды и отделение воды от указанного потока преобразованного синтез-газа в виде потока технологического конденсата в блоке отделения, тем самым обеспечивая поток преобразованного синтез-газа, обедненного водой;
- введение указанного потока синтез-газа, обедненного водой, в первое устройство очистки водорода и разделение его на первый поток водорода высокой чистоты и первый поток отходящего газа;
- разделение указанного первого потока отходящего газа на первый топливный поток отходящего газа и первый питающий поток отходящего газа;
- подачу указанного первого питающего потока отходящего газа во второе устройство очистки водорода и разделение его на второй поток водорода высокой чистоты и второй топливный поток отходящего газа; и
- предварительный нагрев указанного основного углеводородного сырья по меньшей мере в одном пламенном нагревателе перед его подачей в указанный ATR, и подача указанного первого топливного потока отходящего газа и/или указанного второго топливного потока отходящего газа в качестве топлива для указанного по меньшей мере одного пламенного нагревателя.

Пламенный нагреватель используется для предварительного нагрева основного углеводородного сырья (природного газа), основного углеводородного сырья для устройства предварительного риформинга, например, после прохождения устройства гидрогенизации и устройства абсорбции серы, углеводородного сырья для ATR, а также для производства пара и перегрева пара. Таким образом, необходимое тепло вырабатывается посредством сжигания смеси природного газа, топливного газа и отходящего газа из устройств очистки водорода, т.е. PSA-устройств.

В другом варианте осуществления согласно второму аспекту изобретения способ дополнительно включает предварительный риформинг указанного основного углеводородного сырья по меньшей мере в одной устройстве предварительного риформинга с образованием углеводородного сырья перед его подачей в ATR и смешивание части указанного первого потока водорода высокой чистоты с основным углеводородным сырьем перед подачей на входную сторону указанного по меньшей мере одного устройства предварительного риформинга.

Предпочтительно одно или несколько устройств предварительного риформинга предусмотрены как часть секции риформинга и расположены выше по потоку от ATR. В устройстве(устройствах) предварительного риформинга все высшие углеводороды могут быть превращены в оксиды углерода и метан, но устройство(устройства) предварительного риформинга также подходит и для легких углеводородов. Предоставление устройства(устройств) предварительного риформинга и, следовательно, стадии(стадий) предварительного риформинга может иметь несколько пре-

имуществ, включая снижение требуемого потребления O_2 в ATR и возможность более высоких температур на входе в ATR, поскольку риск крекинга при предварительном нагреве сводится к минимуму. Кроме того, устройство(устройства) предварительного риформинга может обеспечить эффективную защиту от серы, в результате чего в ATR и расположенную ниже по потоку систему поступает питающий газ, практически не содержащий серы. Стадию(стадии) предварительного риформинга можно осуществлять при температуре от 300 до 650°C, предпочтительно от 390 до 480°C.

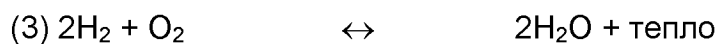
В еще одном варианте осуществления согласно второму аспекту изобретения отношение пара к углероду синтез-газа, подаваемого из ATR в секцию преобразования CO в CO_2 , составляет менее 2,0, предпочтительно 0,3-1,0.

Как указано выше в контексте первого аспекта изобретения, настоящая установка и/или способ работают при соотношениях пар/углерод вплоть до 0,3. Низкое соотношение пар/углерод в секции риформинга и секции преобразования CO в CO_2 (т.е. при необходимости включает любой пар, добавляемый в секцию преобразования CO в CO_2) обеспечивает более высокую производительность синтез-газа по сравнению с высоким соотношением пар/углерод.

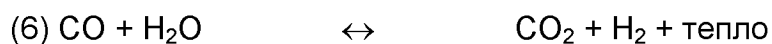
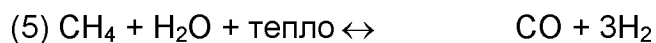
Углеродное сырье для ATR смешивается с кислородом и дополнительным паром в ATR, и при этом происходит комбинация по меньшей мере двух

типов реакций. Этими двумя реакциями являются горение и паровой риформинг.

Зона горения:



Термическая и каталитическая зона:



Сгорание метана до оксида углерода и воды (реакция (4)) является сильно экзотермическим процессом. Избыток метана может присутствовать на выходе из зоны горения после превращения всего кислорода.

Термическая зона представляет собой часть камеры сгорания, где дальнейшее преобразование углеводородов протекает по гомогенным газофазным реакциям, в основном реакциям (5) и (6). Эндотермический паровой риформинг метана (5) потребляет большую часть тепла, вырабатываемого в зоне горения.

После камеры сгорания может располагаться неподвижный слой катализатора, каталитическая зона, в которой происходит окончательное преобразование углеводородов посредством гетерогенных каталитических реакций. На выходе из каталитической зоны синтез-газ предпочтительно близок к равновесию по отношению к реакциям (5) и (6).

Соотношение пар/углерод в секции риформинга может составлять 2,6-0,1, 2,4-0,1, 2-0,2, 1,5-0,3, 1,4-0,4, например 1,2, 1,0 или 0,6. Соотношение пар/углерод определяется как отношение всего пара, добавляемого в секцию риформинга выше по потоку от секции преобразования CO в CO₂, т.е. секции высокотемпературного преобразования, т.е. пар, который мог быть добавлен в секцию риформинга через питающий газ, кислородное сырье, посредством добавления к ATR и углеводородов в питающем газе (основное углеводородное сырье 1 и/или углеводородное сырье 2) для секция риформинга на основе мольного количества. Следовательно, в еще одном варианте осуществления в соответствии со вторым аспектом изобретения отношение пара к углероду, определяемое как молярное отношение всего пара, добавляемого выше по потоку от секции преобразования CO в CO₂, к углероду основного углеводородного сырья или углеводородного сырья, составляет 2,6-0,1, 2,4 – 0,1, 2 – 0,2, 1,5 – 0,3 или 1,4 – 0,4, например 1,2 или 1 или 0,6. Пар, добавляемый выше по потоку от секции преобразования CO в CO₂, не включает пар, добавляемый к синтез-газу, подаваемому из ATR. Другими словами, он включает только пар, добавленный в ATR и выше по потоку от ATR.

Таким образом, согласно настоящему изобретению возможно запустить установку и/или способ без добавления дополнительного пара между стадией(ями) риформинга и стадией высокотемпературного преобразования.

В еще одном варианте осуществления согласно второму аспекту изобретения процесс дополнительно включает добавление пара к любому из: основного углеводородного сырья, углеводородного сырья, потока кислорода, подаваемого в ATR, ATR, блока HTS, дополнительных блоков преобразования, расположенных ниже по потоку от блока HTS, или их комбинаций.

В предпочтительных вариантах осуществления объемная скорость в ATR является низкой, такой как менее $20000 \text{ Nm}^3 \text{ C/m}^3/\text{ч}$, предпочтительно менее $12000 \text{ Nm}^3 \text{ C/m}^3/\text{ч}$ и наиболее предпочтительно менее $7000 \text{ Nm}^3 \text{ C/m}^3/\text{ч}$. Объемная скорость определяется как объемный поток углерода на объем катализатора и, таким образом, не зависит от конверсии в каталитической зоне.

В предпочтительных вариантах осуществления температура на стадии высокотемпературного преобразования находится в диапазоне от 300 до 600°C , например от 360 до 470°C . Это означает, что согласно настоящему способу можно проводить высокотемпературную реакцию преобразования CO в CO_2 на сырье с гораздо более низким соотношением пар/углерод, чем это возможно в известных способах. Например, температура на входе высокотемпературного преобразования может составлять от 300 до 400°C , например, от 350 до 380°C .

Любой из вариантов осуществления первого аспекта может быть использован в соединении с любым из вариантов осуществления второго аспекта, или наоборот.

Краткое описание фигур

Единственная фигура иллюстрирует компоновку водородной установки на основе ATR и способ согласно варианту осуществления изобретения, включающему два устройства очистки водорода (PSA-устройства).

Подробное описание фигур

На фигуре показана установка 100 согласно варианту осуществления изобретения, по которому основное углеводородное сырье 1, например, природный газ, направляется в секцию риформинга, включающую устройство предварительного риформинга 140 и устройство автотермического риформинга (ATR) 110. Секция риформинга может также включать устройство гидрогенизации и устройство абсорбции серы (не показаны), расположенные выше по потоку от устройства предварительного риформинга 140. Основной углеводородный поток смешивается с паром 13 и при необходимости также с обогащенным водородом потоком 8 из первого устройства очистки водорода 125, расположенного ниже по потоку. Полученное углеводородное сырье 2, а также кислород 15 и пар 13 подают в ATR 110. Кислородный поток 15 производится с помощью воздухоразделительного устройства (ASU) 145, в которое подается воздух 14. В ATR 110 углеводородное сырье 2 превращается в поток синтез-газа 3, который затем на-

правляется в секцию преобразования CO в CO₂. Углеводородное сырье 2 поступает в ATR при температуре 650°C, а температура кислорода составляет около 253°C. Соотношение пар/углерод синтез-газа 3 из секции риформинга составляет S/C=0,6. Данный синтез-газ, т.е. технологический газ 3, выходит из секции риформинга при температуре около 1050°C через выпускную секцию с огнеупорной футеровкой и передаточный трубопровод к котлам-утилизаторам в секции охлаждения технологического газа.

Секция преобразования CO в CO₂ включает устройство высокотемпературного преобразования (HTS) 115, где пар 13 также может быть добавлен выше по потоку. Дополнительные блоки преобразования, такие как средне- и низкотемпературные блоки преобразования (не показаны), также могут быть включены в секцию преобразования CO в CO₂. Например, в секции преобразования CO в CO₂, включающей высокотемпературное и средне/низкотемпературное преобразование, высокотемпературное преобразование работает в следующих условиях: HT преобразование: $T_{\text{вход}}/T_{\text{выход}}$ 330/465°C ($\Delta T=135^\circ\text{C}$); LT преобразование: $T_{\text{вход}}/T_{\text{выход}}$ 195/250°C ($\Delta T=55^\circ\text{C}$). После риформинга в синтез-газе 3 присутствует около 28,3% об. CO (в пересчете на сухое вещество). В устройстве высокотемпературного преобразования содержание CO снижается примерно до 7,6 % об., а температура повышается с 330°C до 465°C. Теплосодержание выходящего потока из устройства высокотемпературного преобразования CO рекуперируется в котле-утилизаторе и в подогревателе питательной воды котла. Таким образом, технологический газ из устройства высокотемпературного преобразования охлаждается до 195°C и направляется в

устройство средне/низкотемпературного преобразования, в котором содержание CO снижается приблизительно до 1,0 % об., а температура повышается до 250°C.

Таким образом, из секции преобразования CO в CO₂ получают поток преобразованного газа 5, который затем охлаждают и подают в секцию отделения воды, содержащую блок отделения 120, например сепаратор технологического конденсата, в результате чего обеспечивается поток преобразованного синтез-газа, обедненного водой, 7 и поток технологического конденсата 6. Затем поток синтез-газа 7 подают в первое устройство очистки водорода 125, т.е. первое устройство PSA, из которого получают первый поток водорода высокой чистоты 8 и первый поток отходящего газа 9. Данный первый поток отходящего газа 9 разделяют на первый топливный поток отходящего газа 9' и первый питающий поток отходящего газа 10. Последний подают во второе устройство очистки водорода 130, т.е. второе устройство PSA, которое производит второй поток водорода высокой чистоты 8' и второй топливный поток отходящего газа 11. Первый и второй топливные потоки отходящего газа 9' и 11 объединяются в общий топливный поток отходящего газа 12, который служит в качестве топлива для пламенного нагревателя 135 и при необходимости также в качестве топлива для перегревателей пара. Пламенный нагреватель 135 обеспечивает не прямой нагрев основного углеводородного сырья 1 и углеводородного сырья 2. Первый и второй потоки водорода высокой чистоты 8, 8' объединяются в конечный обогащенный водородом поток 8'', т.е. поток водородного продукта. С помощью изобретения теперь можно улучшить извлече-

ние водорода и в то же время снизить потребление углеводородного сырья, т.е. природного газа.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Установка (100) для получения обогащенного водородом потока (8, 8', 8'') из основного углеводородного сырья, причем указанная установка (100) включает:
 - секцию риформинга, причем указанная секция риформинга содержит устройство автотермического риформинга (ATR) (110), причем указанное ATR (110) предназначено для приема углеводородного сырья (2) и превращения его в поток синтез-газа (3);
 - секцию преобразования CO в CO₂, указанная секция преобразования CO в CO₂ содержит блок высокотемпературного преобразования (HTS) (115), причем указанный блок высокотемпературного преобразования (115) предназначен для приема потока синтез-газа (3) из ATR (110) и его преобразования на стадии высокотемпературного преобразования, тем самым обеспечивая поток преобразованного синтез-газа (5);
 - секцию отделения воды, указанная секция отделения воды содержит блок отделения (120), причем указанная секция отделения воды предназначена для приема потока преобразованного синтез-газа (5) из указанной секции преобразования CO в CO₂ и отделения воды от указанного потока преобразованного синтез-газа (5) в виде потока технологического конденсата (6) в указанном

блоке отделения (120), тем самым обеспечивая поток преобразованного синтез-газа, обедненного водой, (7);

- первое устройство очистки водорода (125), предназначенное для приема указанного потока преобразованного синтез-газа, обедненного водой, (7) из указанного блока отделения (120) и разделения его на первый поток водорода высокой чистоты (8) и первый поток отходящего газа (9);
- средство для разделения указанного первого потока отходящего газа (9) на первый топливный поток отходящего газа (9') и первый питающий поток отходящего газа (10);
- второе устройство очистки водорода (130), предназначенное для приема указанного питающего потока отходящего газа (10), и разделения его на второй поток водорода высокой чистоты (8') и второй топливный поток отходящего газа (11); и
- указанная секция риформинга дополнительно содержит по меньшей мере один пламенный нагреватель (135), предназначенный для предварительного нагрева указанного основного углеводородного сырья (1) перед его подачей в указанное АТР (110), и указанная установка (100) предназначена для подачи указанного первого топливного потока отходящего газа (9') и/или указанного второго топливного потока отходящего газа (11) в качестве топли-

ва для указанного по меньшей мере одного пламенного нагревателя (135).

2. Установка (100) по п. 1, отличающаяся тем, что указанная установка (100) реализована без, т.е. с отсутствием устройства парового риформинга метана (SMR), расположенного выше по потоку от ATR и/или без секции удаления CO_2 , расположенной ниже по потоку от указанной секции преобразования CO в CO_2 и выше по потоку от указанной секции отделения воды.
3. Установка (100) по одному из предшествующих п.п., отличающаяся тем, что установка (100) дополнительно содержит компрессор, предназначенный для сжатия указанного первого питающего потока отходящего газа (10) перед его подачей в указанное второе устройство очистки водорода (130).
4. Установка (100) по одному из предшествующих п.п., отличающаяся тем, что первый поток водорода высокой чистоты (8) смешивается со вторым потоком водорода высокой чистоты (8') с образованием обогащенного водородом потока (8'').
5. Установка (100) по п. 2, отличающаяся тем, что указанный первый топливный поток отходящего газа (9') и/или указанный второй топливный поток отходящего газа (11) смешивается с образованием комбинированного топливного потока отходящего газа (12) перед по-

дачей в качестве топлива для указанного по меньшей мере одного пламенного нагревателя (135).

6. Установка (100) по одному из предшествующих п.п., отличающаяся тем, что указанная секция риформинга дополнительно включает по меньшей мере одно устройство предварительного риформинга (140), которое расположено выше по потоку от ATR (110) для предварительного риформинга указанного основного углеводородного сырья (1) и образования указанного углеводородного сырья (2) перед его подачей в ATR.
7. Установка (100) по п. 7, отличающаяся тем, что указанная секция риформинга дополнительно включает устройство гидрогенизации, устройство абсорбции серы, расположенные выше по потоку от указанного по меньшей мере одного устройства предварительного риформинга (140), и компрессор рециркуляции водорода для подачи части указанного первого потока водорода высокой чистоты (8) в указанное основное углеводородное сырье (1) перед его подачей на входную сторону указанного по меньшей мере одного устройства предварительного риформинга (140) или перед его подачей на входную сторону указанного устройства гидрогенизации.
8. Установка (100) по одному из предшествующих п.п., отличающаяся тем, что указанное первое устройство очистки водорода (125) и указанное второе устройство очистки водорода (130) выбраны из устройства адсорбции при переменном давлении (PSA), водородной

мембраны, устройства криогенного разделения или их комбинаций, предпочтительно указанные первое и второе устройство очистки водорода представляют собой устройство PSA.

9. Установка (100) по одному из предшествующих п.п., отличающаяся тем, что блок высокотемпературного преобразования (HTS) (115) содержит катализатор высокотемпературного преобразования (HTS) на основе промотированного оксида цинка-алюминия, предпочтительно размещенный внутри указанного блока HTS в виде одного или нескольких слоев катализатора, и предпочтительно, в котором катализатор HTS на основе промотированного оксида цинка-алюминия содержит в своей активной форме Zn и Al в молярном соотношении Zn/Al в диапазоне от 0,5 до 1,0 и долю щелочного металла в диапазоне от 0,4 до 8,0 % масс., и долю меди в диапазоне 0-10 % масс., в пересчете на массу окисленного катализатора.
10. Установка (100) по одному из предшествующих п.п., отличающаяся тем, что секция преобразования CO в CO₂ содержит один или несколько дополнительных блоков высокотемпературного преобразования, расположенных последовательно, и/или один или несколько дополнительных блоков преобразования, расположенных ниже по потоку от блока высокотемпературного преобразования (115), указанный один или несколько дополнительных блоков преобразования предпочтительно представляют собой один или несколько блоков среднетемпературного преобразования и/или один или несколько блоков низкотемпературного преобразования.

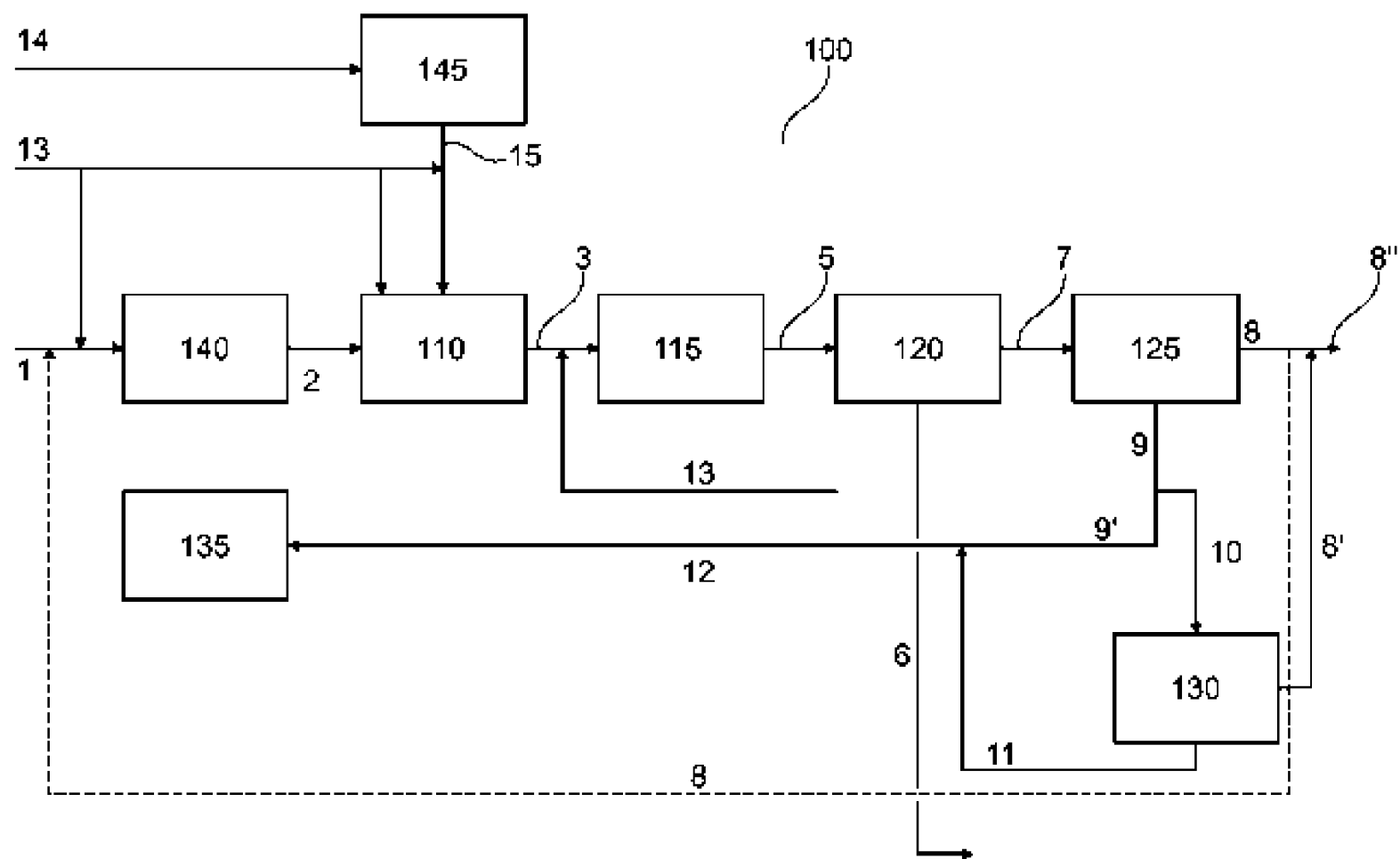
11. Способ получения обогащенного водородом потока (8, 8', 8'') из основного углеводородного сырья (1), причем указанный способ включает стадии:

- предоставление установки (100) по одному из предшествующих пунктов;
- введение углеводородного сырья (2) в ATR (110) и превращение его в поток синтез-газа (3);
- введение потока синтез-газа (3) из ATR (110) в секцию преобразования CO в CO₂ и его преобразование на стадии высокотемпературного преобразования (115), тем самым обеспечивая поток преобразованного газа (5);
- введение потока преобразованного газа (5) из секции преобразования CO в CO₂ в секцию отделения воды и отделение воды от указанного потока преобразованного синтез-газа (5) в виде потока технологического конденсата (6) в блоке отделения (120), тем самым обеспечивая поток преобразованного синтез-газа, обедненного водой, (7);
- введение указанного потока синтез-газа, обедненного водой, (7) в первое устройство очистки водорода (125) и разделение его на первый поток водорода высокой чистоты (8) и первый поток отходящего газа (9),

- разделение указанного первого потока отходящего газа (9) на первый топливный поток отходящего газа (9') и первый питающий поток отходящего газа (10);
- подачу указанного первого питающего потока отходящего газа (10) во второе устройство очистки водорода (130) и разделение его на второй поток водорода высокой чистоты (8') и второй топливный поток отходящего газа (11); и
- предварительный нагрев указанного основного углеводородного сырья (1) по меньшей мере в одном пламенном нагревателе (135) перед его подачей в указанное ATR (110), и подача указанного первого топливного потока отходящего газа (9') и/или указанного второго топливного потока отходящих газов (11) в качестве топлива для указанного по меньшей мере одного пламенного нагревателя (135).

12. Способ по п. 11, отличающийся тем, что способ дополнительно включает предварительный риформинг указанного основного углеводородного сырья (1) по меньшей мере в одной устройстве предварительного риформинга (140) с образованием углеводородного сырья (2) перед его подачей в ATR (110), и смешивание части указанного первого потока водорода высокой чистоты (8) с основным углеводородным сырьем (1) перед подачей на входную сторону указанного по меньшей мере одного устройства предварительного риформинга (140).

13. Способ по п. 12, отличающийся тем, что отношение пара к углероду синтез-газа (5), подаваемого из ATR (110) в секцию преобразования CO в CO₂, составляет менее 2,0, предпочтительно 0,3 - 1,0.
14. Способ по одному из п.п. 11-13, отличающийся тем, что отношение пара к углероду, определяемое как молярное отношение всего пара, добавляемого выше по потоку от секции преобразования CO в CO₂, к углероду основного углеводородного сырья (1) и/или углеводородного сырья (2), составляет 2,6 - 0,1, 2,4 - 0,1, 2 - 0,2, 1,5 - 0,3 или 1,4 - 0,4, в частности 1,2 или 1 или 0,6.
15. Способ по одному из п.п. 11-14, отличающийся тем, что способ дополнительно включает добавление пара (13) к любому из: основного углеводородного сырья (1), углеводородного сырья (2), потока кислорода (15), подаваемого в ATR (110), ATR (110), блока HTS (115), дополнительных блоков преобразования, расположенных ниже по потоку от блока HTS (115), или их комбинаций.



Фиг.