

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042454**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.02.15

(51) Int. Cl. **C10L 3/10 (2006.01)**
C01B 3/36 (2006.01)

(21) Номер заявки
202190139

(22) Дата подачи заявки
2019.06.24

(54) **СПОСОБ ЗАПУСКА УЗЛА ГИДРОДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ**

(31) **РА 2018 00302**

(56) **US-A1-2016107963**
WO-A1-2006095127

(32) **2018.06.27**

(33) **DK**

(43) **2021.03.30**

(86) **PCT/EP2019/066598**

(87) **WO 2020/002192 2020.01.02**

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

(72) Изобретатель:
Даль Пер Юуль (DK)

(74) Представитель:
Квашнин В.П. (RU)

(57) В способе запуска узла гидродесульфуризации, включающем стадии пропускания подаваемого потока серосодержащего природного газа через узел утилизации тепла установки риформинга, таким образом нагревая подаваемый поток природного газа, пропускания нагретого подаваемого потока природного газа через узел гидродесульфуризации, включающий гидрогенизатор, таким образом нагревая узел гидродесульфуризации с получением потока десульфуризованного природного газа, и обеспечения части потока десульфуризованного природного газа в качестве топлива для установки риформинга, оставшуюся часть десульфуризованного природного газа рециклируют в по меньшей мере одну точку выше по ходу потока от узла утилизации тепла, а серосодержащий природный газ (NG) постоянно подается в гидрогенизатор узла гидродесульфуризации.

B1

042454

042454

B1

Изобретение относится к новому способу запуска узла гидродесульфуризации. В контексте настоящего изобретения "узел гидродесульфуризации" может быть частью любой промышленной установки, например узлом гидродесульфуризации с последующей установкой риформинга, работающей на природном газе, и/или обогревателем, работающим на природном газе, например, без ограничения, аммиаке, метаноле, водороде, синтез-газе, или технологических установок ATR.

Гидродесульфуризация (HDS) представляет собой каталитический химический процесс, широко используемый для удаления серы из природного газа и из продуктов нефтепереработки, таких как газولين или бензин, реактивное топливо, керосин, дизельное топливо и горючие масла. Любая сера в углеводородном сырье является каталитическим ядом для большинства процессов производства синтез-газа и для процессов на основе синтез-газа, таких как процесс Haber-Bosch на основе аммиака и процесс на основе метанола. Кроме того, целью удаления серы и создания таких продуктов, как дизельное топливо со сверхнизким содержанием серы, является снижение выбросов диоксида серы (SO₂), возникающих в результате использования этого топлива в автомобилях, самолетах, железнодорожных локомотивах, кораблях, электростанциях, работающих на газе или масле, бытовых и промышленных печах и других формах сжигания топлива.

Различные документы предшествующего уровня техники касаются методик гидродесульфуризации. Так, в патенте США 7.074.375 B2 описан способ десульфуризации углеводородного газа путем селективного частичного окисления и адсорбции. Кроме того, в US 8.187.366 B2 описывается десульфуризация природного газа путем контактирования газа с адсорбентом, а в EP 2609175 B1 описывается процесс гидродесульфуризации с выбранной рециркуляцией жидкости для уменьшения образования рекомбинантных меркаптанов.

Традиционно при запуске узла риформинга на основе природного газа, включающего узел гидродесульфуризации, используется прямоточный нагретый природный газ (NG). В данной области техники также известно, что нагретый NG рециркулируют в замкнутом контуре, в котором десульфуризованный NG проходит по циклу, по меньшей мере, через узел утилизации тепла установки риформинга (нагрев NG замкнутого контура) и узел гидродесульфуризации. Однако это приводит к десульфуризации катализатора в части гидрирования узла гидродесульфуризации, что отрицательно сказывается на эффективности гидрирования после нагрева.

Обычный запуск метанольной установки требует от 9 до 14 ч для нагрева узла гидродесульфуризации до оптимальной температуры для активации катализатора гидродесульфуризации перед подачей природного газа в установку риформинга для дальнейшей обработки. Поскольку NG используется для нагревания и, в случае прямотока, также одновременно отводится на факел, существующий процесс запуска приводит к потере значительного количества NG. Это отрицательно сказывается на окружающей среде, а также снижает общую эффективность установки.

Соответственно, необходим способ, который эффективно рециркулирует NG, а не отводит NG в систему факела. Рециркуляция NG до тех пор, пока узел гидродесульфуризации не достигнет требуемой температуры, увеличивает общую эффективность установки, увеличивает производство, экономит значительное количество NG и снижает следы углерода в установке. Это предмет патента США 9.708.235 B2.

Однако способ, описанный в US 9.708.235 B2, имеет отрицательные последствия, заключающиеся в том, что катализатор гидрогенизатора будет десульфуризован, что, в свою очередь, приводит к тому, что катализатор теряет способность к гидрированию. Это неизбежно окажет отрицательное влияние на работу установки после нагрева или, в качестве альтернативы, потребует добавления серы в гидрогенизатор.

Авторы настоящего изобретения выявили, что этого явления можно избежать, если часть рециркулирующего NG отделять и использовать в качестве топлива в установке риформинга. Это выгодно, так как серосодержащий NG постоянно подается в контур нагрева, и в то же время предотвращается любой отвод NG на факел, поскольку часть десульфуризованного NG просто заменяет серосодержащий NG, подаваемый в установку риформинга.

Другое преимущество этой альтернативной методики состоит в том, что выбросы серы заметно снижаются.

Согласно первому аспекту настоящее изобретение относится к способу, посредством которого можно избежать десульфуризацию катализатора в части гидрирования узла гидродесульфуризации.

Согласно второму аспекту настоящее изобретение относится к способу, который ограничивает выброс серы с отработавшим газом из узла риформинга.

Согласно третьему аспекту настоящее изобретение относится к способу, который ограничивает выброс CO₂ с отработавшим газом из узла риформинга.

Эти и другие преимущества обеспечиваются способом запуска узла гидродесульфуризации, включающим стадии:

пропускания подаваемого потока серосодержащего природного газа через узел утилизации тепла установки риформинга, таким образом нагревая подаваемый поток природного газа,

пропускания нагретого подаваемого потока природного газа через узел гидродесульфуризации, включающий гидрогенизатор, таким образом нагревая узел гидродесульфуризации с получением потока

десульфуризованного природного газа, и

обеспечения части потока десульфуризованного природного газа в качестве топлива для установки риформинга,

причем оставшуюся часть десульфуризованного природного газа рециклируют в по меньшей мере одну точку выше по ходу потока от узла утилизации тепла, а серосодержащий природный газ (NG) постоянно подается в гидрогенизатор узла гидродесульфуризации.

Когда часть десульфуризованного природного газа используется в качестве топлива для установки риформинга, требуется поток свежего природного газа для поддержания потока природного газа в пусковом контуре. Поскольку поток свежего природного газа содержит серу, десульфуризация катализатора дегидрогенизации в узле гидродесульфуризации исключается. Кроме того, поскольку десульфуризованный природный газ из узла гидродесульфуризации используется в качестве топлива для установки риформинга, выброс серы с отработавшим газом очень ограничен. Кроме того, поскольку отработавший газ не содержит серы или имеет очень ограниченное содержание серы, температуру отработавшего газа можно поддерживать на более низком уровне, тем самым уменьшая выброс CO_2 из узла риформинга.

Предпочтительно, чтобы подаваемый поток природного газа поддерживался на достаточно высоком уровне, чтобы исключить десульфуризацию катализатора дегидрирования в узле гидродесульфуризации. Подаваемый поток природного газа может изменяться или оставаться постоянным до тех пор, пока подаваемый поток природного газа в ходе запуска узла гидродесульфуризации достаточно высок, чтобы гарантировать, что катализатор гидрирования сульфуризируется, когда достигается желаемая температура узла гидродесульфуризации. Особенно предпочтительно поток подаваемого потока свежего природного газа обеспечивает среднее содержание серы выше 0,05 частей на миллион на входе в гидрогенизатор.

Согласно предпочтительным вариантам осуществления процесс запуска продолжается до тех пор, пока температура десульфуризованного природного газа, который выходит из узла десульфуризации, которая является температурой узла гидродесульфуризации, не составит от 300 до 400°C, обычно 360°C, после чего остальную часть десульфуризованного природного газа подают в качестве топлива для установки риформинга и запускают узел риформинга.

Способ запуска узла гидродесульфуризации согласно настоящему изобретению может использоваться на любой установке или в связи с любой технологией, в которой за узлом гидродесульфуризации следует установка риформинга или нагреватель, работающие на природном газе, такой как аммиак, метанол, водород, синтез-газ, или установка или процесс ATR.

Примерные значения потока природного газа (NG), содержания серы (S) и температуры потоков в нагревательном контуре представлены в таблице ниже. Как видно из цифр, природный газ, покидающий контур в качестве топлива для установки риформинга (4), пополняется посредством подачи свежего природного газа (1).

	1 Подаваемый поток NG	2 Подаваемый поток = рецикл NG	3 Ре- цикл	4 Топли- во	5 Десульфуризованный NG в риформинг
Поток NG, Нм ³ /ч	1500	30000	28500	1500	0
Содержание S, частей на миллион	20	1	0	0	0
Температура, °C	40	50	300	100	-

Когда отработавший газ из установки риформинга имеет очень низкое содержание серы (в идеале не содержит серы вообще), тогда можно использовать установку риформинга с более низкой температурой на выходе отработавшего газа из установки риформинга. Это означает, что потребление природного газа, а также выбросы CO_2 могут быть сокращены.

Среди основных отличий от того, что было известно ранее, является тот факт, что часть рециркулируемого потока десульфуризованного газа NG используют как топливо для установки риформинга. Таким образом обеспечивается постоянная подача серосодержащего NG в гидрогенизатор, благодаря чему катализатор все время остается активным и готовым к использованию.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ запуска узла гидродесульфуризации, включающий стадии пропускания подаваемого потока серосодержащего природного газа через узел утилизации тепла установки риформинга, таким образом нагревая подаваемый поток природного газа, пропускания нагретого подаваемого потока природного газа через узел гидродесульфуризации, включающий гидрогенизатор, таким образом нагревая узел гидродесульфуризации с получением потока десульфуризованного природного газа, и обеспечения части потока десульфуризованного природного газа в качестве топлива для установки риформинга, причем оставшуюся часть десульфуризованного природного газа рециклируют в по меньшей мере одну точку выше по ходу потока от узла утилизации тепла, а серосодержащий природный газ (NG) постоянно подается в гидрогенизатор узла гидродесульфуризации.
2. Способ по п. 1, в котором поток подаваемого потока свежего природного газа обеспечивает среднее содержание серы выше 0,05 частей на миллион на входе в гидрогенизатор.
3. Способ по п. 1 или 2, где процесс запуска продолжается до тех пор, пока температура десульфуризованного природного газа, который выходит из узла десульфуризации, которая является температурой узла гидродесульфуризации, не составит от 300 до 400°C, обычно 360°C, после чего остальную часть десульфуризованного природного газа подают в качестве топлива для установки риформинга, и запускают узел риформинга.

