

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202293192** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.03.03

(22) Дата подачи заявки
2021.06.04

(51) Int. Cl. **C01B 3/38** (2006.01)
C01B 3/48 (2006.01)
C01B 3/50 (2006.01)
C01B 3/52 (2006.01)
C01B 3/56 (2006.01)

(54) ПРОЦЕСС ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА

(31) **2009969.3**

(32) **2020.06.30**

(33) **GB**

(86) **PCT/GB2021/051394**

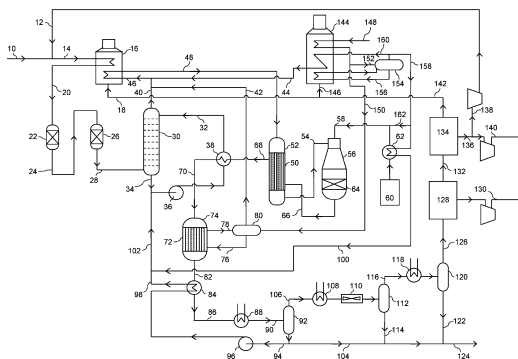
(87) **WO 2022/003312 2022.01.06**

(71) Заявитель:
**ДЖОНСОН МАТТИ ПАБЛИК
ЛИМИТЕД КОМПАНИ (GB)**

(72) Изобретатель:
**Коттон Вильям Джон, Маккенна
Марк Джозеф, Садегзаде Бороуджени
Маджид (GB)**

(74) Представитель:
Кузнецова С.А. (RU)

(57) Описан процесс производства водорода, включающий следующие этапы: подвергание газовой смеси, содержащей углеводород и пар и имеющей отношение пара к углероду по меньшей мере 2,6:1, паровому риформингу в установке риформинга с газовым подогревом с последующим автотермическим риформингом с использованием газа, обогащенного кислородом, в установке автотермического риформинга с генерированием конвертированной газовой смеси, увеличение содержания водорода в конвертированной газовой смеси посредством ее подвергания одной или более стадиям конверсии водяного газа в установке конверсии водяного газа с получением конвертированного газа, обогащенного водородом, охлаждение конвертированного газа, обогащенного водородом, и отделение от него конденсированной воды, подачу полученного обезвоженного конвертированного газа, обогащенного водородом, в установку для отделения диоксида углерода с получением потока газообразного диоксида углерода и потока неочищенного газообразного водорода, и подачу потока неочищенного газообразного водорода в установку очистки для обеспечения очищенного газообразного водорода и топливного газа, причем топливный газ подают, в качестве единственного топлива, в один или более пламенных нагревателей, используемых для нагрева одного или более технологических потоков в рамках процесса.



202293192

A1

A1

202293192

ПРОЦЕСС ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА

Данное изобретение относится к процессам преобразования углеводородов в водород с одновременным сведением к минимуму образования и выбросов диоксида углерода.

Процессы генерирования водорода хорошо известны и, как правило, включают паровой риформинг метана со сжиганием в сочетании с конверсией водяного газа и удалением диоксида углерода (CO_2). В ходе таких процессов образуются значительные объемы диоксида углерода в дымовых газах при давлениях, не подходящих для эффективного захвата CO_2 . Существует потребность в разработке процессов производства водорода, в ходе которых генерируется меньший поток диоксида углерода и обеспечивается более эффективный захват CO_2 .

Процесс получения водорода с низким содержанием углерода описан в статье, опубликованной The Chemical Engineer, (15^е марта 2019 г.), озаглавленной «Clean Hydrogen. Часть 1. Hydrogen from Natural Gas through Cost Effective CO_2 Capture». Процесс, описанный в статье, включает этапы десульфуризации, насыщения, риформинга в установке риформинга с газовым подогревом и установке автотермического риформинга с подачей кислорода, изотермического температурного сдвига, охлаждения, удаления конденсата и короткоцикловой адсорбции. Процент захваченного CO_2 для процесса LCH составлял 95,4%.

Авторами настоящего изобретения разработан усовершенствованный процесс, в котором процент захвата CO_2 может составлять примерно 97% или более.

Соответственно, в настоящем изобретении предложен процесс производства водорода, включающий следующие этапы:

(i) подвергание газовой смеси, содержащей углеводород и пар и имеющей отношение пара к углероду по меньшей мере 2,6 : 1, паровому риформингу в установке риформинга с газовым подогревом с последующим автотермическим риформингом с использованием газа, обогащенного кислородом, в установке автотермического риформинга с генерированием конвертированной газовой смеси,

- (ii) увеличение содержания водорода в конвертированной газовой смеси путем ее подвергания одному или более этапам конверсии водяного газа в установке конверсии водяного газа с получением конвертированного газа, обогащенного водородом,
- (iii) охлаждение конвертированного газа, обогащенного водородом, и отделение от него конденсированной воды,
- (iv) подача полученного обезвоженного конвертированного газа, обогащенного водородом, в установку для отделения диоксида углерода с получением потока газообразного диоксида углерода и потока неочищенного газообразного водорода, и
- (v) подача потока неочищенного газообразного водорода в установку очистки для обеспечения очищенного газообразного водорода и топливного газа, причем топливный газ подают, в качестве единственного топлива, в один или более пламенных нагревателей, используемых для нагрева одного или более технологических потоков в рамках процесса.

Благодаря использованию установки риформинга с газовым подогревом, последовательно соединенной с установкой автотермического риформинга и работающей при выбранном отношении пара к углероду, можно использовать топливный газ в качестве единственного топлива для одного или более пламенных нагревателей и, таким образом, минимизировать выбросы CO_2 в ходе процесса. Кроме того, возможно дополнительное повышение эффективности, что позволяет в ходе процесса достичь захвата CO_2 на уровне 97% или более.

Газовая смесь может содержать любой газообразный или низкокипящий углеводород, такой как природный газ, попутный газ, СУГ, нефтяной дистиллят, дизельное топливо, лигроин или их смеси, или углеводородсодержащие отходящие газы химических процессов, такие как отходящий газ НПЗ или предварительно конвертированный газ. Эта газовая смесь предпочтительно представляет собой метан, попутный газ или природный газ, содержащий значительную долю, например более 50% об./об. метана. Особенно предпочтительным является природный газ. Углеводород может быть сжат до давления в диапазоне 10–100 бар

абс. С помощью давления углеводорода можно эффективно регулировать давление на протяжении всего процесса. Рабочее давление предпочтительно находится в диапазоне 15–50 бар абс., более предпочтительно 25–50 бар абс., что позволяет обеспечить повышение производительности процесса.

Если углеводород содержит соединения серы, до или, предпочтительно, после сжатия его можно подвергнуть десульфурации, включающей гидродесульфуризацию с использованием катализаторов CoMo или NiMo и абсорбцию сероводорода с использованием подходящего адсорбента сероводорода, например оксидцинкового адсорбента. После адсорбента сероводорода может оказаться эффективным использование адсорбента для сверхглубокой очистки с целью дополнительной защиты катализатора парового риформинга. Подходящие адсорбенты для сверхглубокой очистки могут содержать медьцинкоксидные/алюмооксидные материалы и медьникельцинкоксидные/алюмооксидные материалы. Для облегчения гидродесульфуризации и/или снижения риска отложения углерода в процессе риформинга водород предпочтительно добавляют в сжатый углеводород. Количество водорода в полученном потоке смешанного газа может находиться в диапазоне 1–20 об.%, но предпочтительно в диапазоне 1–10 об.%, более предпочтительно — в диапазоне 1–5 об.%. В предпочтительном варианте осуществления часть неочищенного или очищенного потока газообразного водорода может быть смешана со сжатым углеводородом. Водород может быть объединен с углеводородом выше и/или ниже по потоку относительно любого этапа гидродесульфуризации.

Если углеводород содержит другие загрязняющие вещества, такие как загрязнители в виде хлорида или тяжелых металлов, они могут быть удалены перед риформингом, до или после любой десульфурации с использованием обычных адсорбентов. Адсорбенты, подходящие для удаления хлорида, известны и включают материалы типа щелочного оксида алюминия. Аналогичным образом адсорбенты для тяжелых металлов, таких как ртуть или мышьяк, известны и включают материалы типа сульфида меди.

Углеводород может быть предварительно нагрет. Может быть удобно предварительно нагреть его после сжатия и перед десульфурацией. В настоящем процессе предложены различные источники горячего газа, которые могут использоваться для этой цели. Однако в предпочтительном варианте осуществления углеводород нагревают посредством его пропускания через пламенный нагреватель, работающий на по меньшей мере части топливного газа.

Углеводород смешивают с паром. Введение пара может осуществляться путем прямого нагнетания пара и/или путем насыщения углеводорода посредством контакта с потоком нагретой воды. В предпочтительном варианте осуществления углеводород насыщают в сатураторе, в который подают горячую воду, с образованием насыщенной газовой смеси. Вода предпочтительно содержит один или более потоков конденсата, извлеченных из конвертированного газа, обогащенного водородом, воду, извлеченную из нижней части сатуратора, и другой конденсат, полученный в ходе осуществления процесса. При необходимости содержание пара в насыщенной газовой смеси можно повысить посредством непосредственного добавления пара. Достаточное количество введенного пара для обеспечения отношения пара к углероду на входе в установку риформинга составляет по меньшей мере $2,6 : 1$, т. е. по меньшей мере 2,6 моль пара на грамм-атом углерода углеводорода в газовой смеси. Благодаря эффективному использованию энергии в этом процессе может быть достигнуто высокое отношение пара к углероду, что позволяет максимально повысить выработку водорода. Можно использовать отношение пара к углероду до примерно $3,5 : 1$. Предпочтительно, чтобы отношение пара к углероду находилось в диапазоне от $2,8 : 1$ до $3,5 : 1$, в частности от $2,9 : 1$ до $3,2 : 1$ или от $3,2 : 1$ до $3,5 : 1$, поскольку при этом обеспечивается оптимальный баланс выработки водорода и эффективность для минимизации выбросов CO_2 .

Впоследствии газовую смесь, содержащую углеводород и водяной пар, желательно предварительно нагревать перед риформингом. В предпочтительном варианте осуществления газовую смесь нагревают посредством ее пропускания через пламенный нагреватель, работающий на по меньшей мере части топливного газа, в

частности через тот же пламенный нагреватель, используемый для предварительного нагрева углеводорода. Желательно нагревать смешанный поток до 400–500 °C, предпочтительно до 420–460 °C.

Хотя это обычно не требуется для легкого газообразного углеводородного сырья, которое содержит высшие углеводороды, в некоторых случаях может быть предпочтительным включить стадию адиабатического предрифформинга выше по потоку относительно установки риформинга с газовым подогревом. В этих случаях газовую смесь, содержащую углеводород и пар, сначала подвергают этапу адиабатического парового риформинга в сосуде установки предрифформинга. В указанном процессе газовую смесь, содержащую углеводород и пар, как правило, при температуре на входе в диапазоне 400–650 °C, адиабатически пропускают через слой катализатора парового риформинга, обычно катализатора парового риформинга с высоким содержанием никеля, например выше 40% масс. Во время такого этапа адиабатического предрифформинга любые углеводороды выше метана реагируют с паром, давая смесь метана, оксидов углерода и водорода. Применение указанного этапа адиабатического парового риформинга, обычно называемого предрифформингом, может быть желательным для обеспечения того, чтобы сырье для установки риформинга с газовым подогревом не содержало углеводороды выше метана и содержало некоторое количество водорода.

Газовую смесь, содержащую углеводород и пар, подвергают паровому риформингу в установке риформинга с газовым подогревом и автотермическому риформингу в установке автотермического риформинга. Установка риформинга с газовым подогревом и установка автотермического риформинга работают последовательно.

В установке риформинга с газовым подогревом одного типа катализатор расположен в трубах, проходящих между парой трубных решеток через зону теплообмена. Реагенты подают в зону над верхней трубной решеткой и направляют через трубы и в зону под нижней трубной решеткой. Нагревательную среду пропускают через зону между двумя трубными решетками. Установки риформинга с газовым подогревом этого типа описаны в GB1578 270 и WO97/05 947. Установка

риформинга с газовым подогревом другого типа, которая может быть использована, представляет собой двухтрубную установку риформинга с газовым подогревом, описанную в US 4910228, в которой каждая труба установки риформинга содержит наружную трубу, имеющую закрытый конец, и внутреннюю трубу, расположенную концентрически внутри наружной трубы и сообщаемую с кольцевым пространством между внутренней и наружной трубами на закрытом конце наружной трубы, при этом в указанном кольцевом пространстве расположен катализатор парового риформинга. Внешнюю поверхность наружных труб нагревают с помощью автотермически конвертированного газа. Реакционную смесь подают к концу наружных труб, удаленных от указанного закрытого конца таким образом, что смесь проходит через указанное кольцевое пространство и подвергается паровому риформингу, а впоследствии проходит через внутреннюю трубу.

Сжатую, предварительно нагретую газовую смесь, содержащую углеводород и пар, пропускают через заполненные катализатором трубы в установке риформинга с газовым подогревом. Во время пропускания через катализатор риформинга происходит эндотермическая реакция парового риформинга, при этом тепло, необходимое для реакции, поступает от автотермически конвертированного газа, протекающего мимо наружной поверхности труб. Катализатор парового риформинга, используемый в установке риформинга с газовым подогревом, может содержать никель, нанесенный на огнеупорный носитель в виде частиц, такой как кольца или имеющие множество отверстий пеллеты из алюмината кальция, алюмината магния, оксида алюминия, оксида титана, оксида циркония и т. п. Альтернативно может быть использована комбинация никеля и благородного металла, такого как рутений. Вместо катализатора парового риформинга в виде частиц или в дополнение к нему катализатор парового риформинга может содержать одно или более структурированных каталитических звеньев, которые могут иметь форму металлических или керамических монолитов или складчатых металлических структур, на которые нанесен слой катализатора парового риформинга на основе никеля и/или благородного металла. Указанные структурированные катализаторы описаны, например, в WO 2012/103432 A1 и WO

2013151885 (A1).

Температуры автотермически конвертированного газа, используемого для нагрева установки риформинга с газовым подогревом, предпочтительно достаточно для того, чтобы газ, подвергаемый паровому риформингу, выходил из труб катализатора при температуре в диапазоне 600–850 °C, предпочтительно 650–750 °C, более предпочтительно 680–720 °C.

В настоящем изобретении газ, подвергнутый паровому риформингу, который содержит метан, водород, пар и оксиды углерода, предпочтительно подают без какого-либо разбавления или теплообмена непосредственно в установку автотермического риформинга, в которой его подвергают автотермическому риформингу, также называемому вторичным риформингом. Таким образом, паровой риформинг в установке риформинга с газовым подогревом может называться первичным риформингом.

Установка автотермического риформинга может состоять из горелки, расположенной в верхней части установки риформинга, в которую подают газ, подвергнутый паровому риформингу, и газ, обогащенный кислородом, зоны сжигания под горелкой, через которую проходит пламя, и неподвижного слоя катализатора парового риформинга в виде частиц, расположенного ниже зоны горения. Таким образом, при автотермическом риформинге тепло для эндотермических реакций парового риформинга обеспечивают за счет сжигания части углеводорода в сырьевом газе. Газ, подвергнутый паровому риформингу, как правило, подают в верхнюю часть установки риформинга, а газ, обогащенный кислородом, подают в горелку, причем смешивание и сжигание происходят ниже по потоку относительно горелки с генерированием нагретой газовой смеси, композицию которой доводят до состояния равновесия по мере ее пропускания через катализатор парового риформинга. Катализатор автотермического парового риформинга может содержать никель, нанесенный на огнеупорный носитель, такой как кольца или гранулы из алюмината кальция, алюмината магния, оксида алюминия, диоксида титана, диоксида циркония и т.п. В предпочтительном варианте осуществления катализатор автотермического парового риформинга

содержит слой катализатора, содержащего Ni и/или Ru, на оксиде циркония поверх слоя Ni на катализаторе из оксида алюминия для снижения испарительного переноса носителя катализатора, который может привести к ухудшению характеристик установки автотермического риформинга.

Газ, обогащенный кислородом, может содержать по меньшей мере 50 об.% O₂ и может представлять собой воздушную смесь, обогащенную кислородом. Однако в настоящем изобретении газ, обогащенный кислородом, предпочтительно содержит по меньшей мере 90 об.% O₂, более предпочтительно по меньшей мере 95 об.% O₂, наиболее предпочтительно по меньшей мере 98 об.% O₂ или по меньшей мере 99 об.% O₂, например поток чистого газообразного кислорода, который может быть получен с использованием установки адсорбции при переменном вакуумметрическом давлении (VPSA) или установки разделения воздуха (ASU). ASU может быть оснащена электроприводом и желательно с использованием возобновляемой электроэнергии для дополнительного повышения эффективности процесса и минимизации выбросов CO₂.

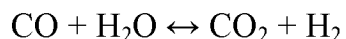
Количество добавляемого газа, обогащенного кислородом, предпочтительно является таким, чтобы было добавлено от 40 до 60 моль кислорода на 100 моль углерода в углеводороде, подаваемом в процессе. Предпочтительно количество добавляемого кислорода является таким, чтобы конвертированный газ выходил из катализатора в установке автотермического риформинга при температуре в диапазоне 800–1100 °C, более предпочтительно 900–1100 °C, наиболее предпочтительно 970–1070 °C. В предпочтительном варианте осуществления небольшая продувка пара может быть выполнена для газа, обогащенного кислородом, с целью защиты от возникновения обратного потока в случае остановки установки.

Конвертированный газ, полученный в установке автотермического риформинга, используют для обеспечения тепла, необходимого на этапе первичного парового риформинга, посредством его использования в качестве горячего газа, протекающего мимо труб в установке риформинга с газовым подогревом. Во время

этого теплообмена конвертированный газ охлаждается за счет передачи тепла газу, подвергающемуся паровому риформингу. Предпочтительно конвертированный газ охлаждается на несколько сотен градусов Цельсия, но он будет выходить из установки риформинга с газовым подогревом при температуре, в некоторой степени превышающей температуру, при которой газовую смесь, содержащую смесь углеводорода и пара, подают в установку риформинга с газовым подогревом. Предпочтительно конвертированный газ выходит из установки риформинга с газовым подогревом при температуре в диапазоне 450–650 °C, более предпочтительно 450–580 °C.

После выхода из установки риформинга с газовым подогревом конвертированный газ впоследствии дополнительно охлаждают на одном или более этапах теплообмена. Тепло, рекуперированное во время этого охлаждения, можно использовать для предварительного нагрева реагентов и/или для нагрева воды, используемой для обеспечения пара, применяемого на этапе парового риформинга. Как описано ниже, рекуперированное тепло может быть дополнительно или альтернативно использовано на этапе отделения диоксида углерода. В предпочтительном варианте осуществления конвертированную газовую смесь, выходящую со стороны кожуха установки риформинга с газовым подогревом, используют для нагрева воды, подаваемой в сатуратор.

Конвертированный газ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, пар и небольшое количество непрореагировавшего метана, а также может содержать небольшие количества инертных газов, таких как азот и аргон. Предпочтительно содержание водорода в конвертированном газе находится в диапазоне 30–45 об.%, а содержание монооксида углерода — в диапазоне 5–15 об.%. В настоящем изобретении содержание водорода в частично охлажденной конвертированной газовой смеси увеличивается за счет того, что ее подвергают одной или более стадиям конверсии водяного газа, в результате чего образуется обогащенный водородом конвертированный газ и одновременно происходит преобразование монооксида углерода в конвертированном газе в диоксид углерода. Реакция может быть представлена следующим образом:



Поскольку паровой риформинг выполняют с избыточным количеством пара, как правило, не нужно добавлять пар в конвертированную газовую смесь, извлеченную из установки автотермического риформинга, чтобы обеспечить наличие достаточного количества пара для реакции конверсии водяного газа. Однако при необходимости можно добавлять дополнительный пар.

Частично охлажденный конвертированный газ может быть подвергнут в установке конверсии водяного газа одной или более стадиям конверсии водяного газа с образованием обогащенного водородом потока конвертированного газа или потока газа «после конверсии». Одна или более стадий конверсии водяного газа могут включать стадии высокотемпературной конверсии, среднетемпературной конверсии, изотермической конверсии и низкотемпературной конверсии.

Высокотемпературную конверсию осуществляют адиабатически в сосуде для конверсии с температурой на входе в диапазоне 300–400 °C, предпочтительно 320–360 °C, над слоем катализатора с восстановленным железом, таким как активированный хромом магнетит. В альтернативном варианте осуществления можно использовать активированный катализатор на основе алюмината цинка.

Этапы среднетемпературной конверсии и низкотемпературной конверсии могут быть выполнены с использованием сосудов для конверсии, содержащих катализаторы на медном носителе, в частности композиции медь / оксид цинка / оксид алюминия. При низкотемпературной конверсии газ, содержащий монооксид углерода (предпочтительно ≤ 6 об.% CO в пересчете на сухое вещество) и пар (с молярным отношением пара к общему объему сухого газа в диапазоне от 0,3 до 1,5) может быть пропущен над катализатором в адиабатическом неподвижном слое с температурой на выходе в диапазоне от 200 °C до 300 °C. Содержание монооксида углерода на выходе может находиться в диапазоне от 0,1% до 1,5%, в частности ниже 0,5 об.% в пересчете на сухое вещество в случае добавления

дополнительного пара. Альтернативно при среднетемпературной конверсии газ, содержащий монооксид углерода и пар, могут подавать в катализатор при температуре на входе в диапазоне от 200 °C до 240 °C, хотя температура на входе может достигать 280 °C. Температура на выходе может составлять до 300 °C, но может составлять и до 360 °C.

Хотя можно использовать одну или более стадий адиабатической конверсии водяного газа, например стадию высокотемпературной конверсии, за которой необязательно следует стадия низкотемпературной конверсии, частично охлажденный конвертированный газ предпочтительно подвергают стадии изотермической конверсии водяного газа в охлаждаемом сосуде для конверсии, за которой необязательно следует одна или более стадий адиабатической средне- или низкотемпературной конверсии водяного газа в неохлаждаемых сосудах, как описано выше. Использование стадии изотермической конверсии, т. е. стадии с теплообменом в конвертере для конверсии таким образом, что экзотермическая реакция в слое катализатора происходит в контакте с теплообменными поверхностями, отводящими тепло, обеспечивает возможность очень эффективного использования потока конвертированного газа. Хотя для описания охлаждаемого конвертера для конверсии использован термин «изотермический», может происходить небольшое повышение температуры газа между входом и выходом таким образом, что температура потока конвертированного газа, обогащенного водородом, на выходе конвертера для изотермической конверсии может быть на 1–25 градусов Цельсия выше температуры на входе. Стандартным охладителем может быть вода под таким давлением, чтобы происходило частичное или полное кипение. Вода может находиться в трубках, окруженных катализатором, или наоборот. Полученный пар может быть использован, например, для приведения в действие турбины, например для электропитания, или для обеспечения технологического пара для его подачи в процесс. В предпочтительном варианте осуществления пар, сгенерированный на изотермической стадии конверсии, используют для добавления дополнительного количества пара к газовой смеси, содержащей углеводород и пар, выше по потоку относительно установки риформинга с газовым подогревом. Это повышает эффективность процесса и

позволяет достичь относительно высокого отношения пара и углерода при низких затратах.

Добавление стадии адиабатической средне- или низкотемпературной конверсии после стадии изотермической конверсии позволяет повысить эффективность захвата CO_2 из процесса до 98% или выше. Однако авторы настоящего изобретения обнаружили, что превосходная эффективность может быть обеспечена с помощью одного конвертера для изотермической конверсии.

После одного или более этапов конверсии конвертированный газ, обогащенный водородом, охлаждают до температуры ниже точки росы так, чтобы пар конденсировался. Впоследствии жидкий водный конденсат может быть отделен с помощью одного или более газожидкостных сепараторов, между которыми может быть осуществлен один или более дополнительных этапов охлаждения. Можно использовать любой охладитель. Предпочтительно охлаждение потока конвертированного газа, обогащенного водородом, сначала осуществляют при теплообмене с технологическим конденсатом. В результате образуется поток нагретой воды, которую можно использовать для подачи некоторой части или всего пара, необходимого для риформинга. Таким образом, в одном варианте осуществления конденсат, извлеченный из обогащенного водородом конвертированного газа, используют для получения по меньшей мере части пара для газовой смеси, подаваемой на этап парового риформинга в установку риформинга с газовым подогревом. Поскольку конденсат может содержать аммиак, метанол, цианид водорода и CO_2 , возврат конденсата с образованием пара является предпочтительным способом возврата водорода и углерода в процесс.

Предпочтительно осуществляют один или более дополнительных этапов охлаждения. Охлаждение может быть выполнено путем теплообмена за один или более этапов с использованием деминерализованной воды, воздуха или их комбинации. В предпочтительном варианте осуществления охлаждение осуществляют при теплообмене с одной или более жидкостями в блоке разделения CO_2 . В особенно предпочтительном варианте осуществления поток обогащенного

водородом конвертированного газа охлаждают при теплообмене с конденсатом с последующим охлаждением с помощью жидкости с CO_2 из испарителя-рекуператора. Впоследствии охлажденный конвертированный газ может быть подан в первый газожидкостный сепаратор, отделенный газ дополнительно охлаждают водой и/или воздухом и подают во второй сепаратор перед дальнейшим охлаждением водой и/или воздухом и подачей в третий сепаратор. Предпочтительно осуществляют два или три этапа отделения конденсата. Некоторую часть конденсата или весь конденсат можно использовать для генерации пара для парового риформинга. Любой конденсат, не использованный для генерирования пара, может быть направлен на водоочистку в качестве стока.

Как правило, поток конвертированного газа, обогащенного водородом, содержит от 10 об.% до 30 об.% диоксида углерода (в пересчете на сухое вещество). В настоящем изобретении после отделения конденсированной воды диоксид углерода отделяют от полученного потока обезвоженного конвертированного газа, обогащенного водородом.

Этап отделения диоксида углерода может быть выполнен с использованием физической системы промывки или реакционной системы промывки, предпочтительно реакционной системы промывки, в частности аминовой системы промывки. Диоксид углерода может быть отделен с применением процесса извлечения кислого газа (AGR). В процессе AGR поток обезвоженного конвертированного газа, обогащенного водородом (т. е. обезвоженный конвертированный газ), вступает в контакт с потоком подходящей абсорбирующей жидкости, такой как амин, в частности раствор метилдиэтанолamina (MDEA), таким образом, что диоксид углерода поглощается жидкостью с получением насыщенной абсорбирующей жидкости и потока газа с пониженным содержанием диоксида углерода. Затем насыщенную абсорбирующую жидкость регенерируют путем нагревания и/или снижения давления для десорбции диоксида углерода и получения регенерированной абсорбирующей жидкости, которую затем возвращают на этап абсорбции диоксида углерода. В альтернативном варианте осуществления метанол или гликоль могут быть использованы для захвата

диоксида углерода аналогично амину. В предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере часть этого нагрева осуществляют при теплообмене с потоком конвертированного газа, обогащенного водородом. Если этап отделения диоксида углерода осуществляют в виде одного процесса сжатия, т. е. по существу одинаковое давление используют на этапах абсорбции и регенерации, потребуется лишь небольшое повторное сжатие рециркулированного диоксида углерода.

Рециркулированный диоксид углерода, например из AGR, может быть сжат и использован для получения химических веществ, отправлен на хранение или утилизацию, либо использован в процессах повышения нефтеотдачи (EOR). Сжатие может быть выполнено с помощью компрессора с электрическим приводом, приводимого в действие с применением возобновляемого электричества. В тех случаях, когда CO_2 необходимо сжать для хранения, транспортировки, использования в процессах EOR или преобразования в другие химические продукты, CO_2 можно высушить для предотвращения конденсации жидкой воды в следовых количествах. Например, CO_2 можно высушить до точки росы $\leq -10^\circ\text{C}$ путем пропускания через слой подходящего осушающего вещества, такого как цеолит, или путем приведения в контакт с гликолем в гликолевой сушильной установке.

После отделения диоксида углерода на выходе процесса получают поток неочищенного газообразного водорода. Поток неочищенного водорода может содержать 90–99 об.% водорода, предпочтительно 95–99 об.% водорода, при этом остаток содержит метан, монооксид углерода, диоксид углерода и инертные газы. Содержание метана может находиться в диапазоне 0,25–1,5 об.%, предпочтительно 0,25–0,5 об.%. Содержание монооксида углерода может находиться в диапазоне 0,5–2,5 об.%, предпочтительно 0,5–1,0 об.%. Содержание диоксида углерода может находиться в диапазоне 0,01–0,5 об.%, предпочтительно 0,01–0,1 об.%. Хотя этот поток газообразного водорода может быть достаточно чистым для многих целей, в настоящем изобретении поток неочищенного газообразного водорода направляют в установку очистки для получения очищенного газообразного водорода и

топливного газа, так что топливный газ можно использовать в процессе в качестве альтернативы наружным источникам топлива для минимизации выбросов CO_2 из процесса.

Установка очистки может, соответственно, содержать мембранную систему, систему адсорбции при переменной температуре или систему короткоцикловой адсорбции. Такие системы имеются в продаже. Установка очистки предпочтительно представляет собой установку короткоцикловой адсорбции. Такие установки содержат регенерируемые пористые адсорбирующие материалы, которые избирательно захватывают газы, отличные от водорода, и, таким образом, очищают его. Установка очистки продуцирует поток чистого водорода, предпочтительно с чистотой свыше 99,5 об.%, более предпочтительно свыше 99,9 об.%, который может быть сжат и использован ниже по потоку для питания или процесса нагревания, например, с его использованием в качестве топлива в газовой турбине (GT), либо путем нагнетания в бытовую или промышленную газопроводную систему. Чистый водород также может использоваться в последующем процессе химического синтеза. Таким образом, поток чистого водорода может быть использован для получения аммиака путем его реагирования с азотом в установке синтеза аммиака. В альтернативном варианте осуществления чистый водород можно использовать с газом, содержащим диоксид углерода для получения метанола в установке для производства метанола. В альтернативном варианте осуществления чистый водород можно использовать с газом, содержащим монооксид углерода, для синтеза углеводородов в производственной установке Фишера — Тропша. Можно использовать любые известные технологии производства аммиака, метанола или производственные технологии Фишера — Тропша. В альтернативном варианте осуществления водород может использоваться для обновления углеводородов, например, путем гидрообработки или гидрокрекинга углеводородов на предприятии по переработке углеводородного сырья либо с применением другого процесса, в котором может применяться чистый водород. Сжатие, опять же, может быть выполнено с использованием компрессора с электрическим приводом, приводимого в действие с применением электричества из возобновляемых источников.

Часть неочищенного водорода или часть чистого водорода при необходимости может быть сжата и возвращена в углеводородное сырье, если это необходимо для десульфуризации и для снижения вероятности образования углерода на катализаторе в установке риформинга с газовым подогревом.

Установка очистки водорода предпочтительно выполнена с возможностью постоянного отделения топливного газа от потока неочищенного водорода. Комбинация парового риформинга в установке риформинга с газовым подогревом и автотермического риформинга в установке автотермического риформинга с заявленным отношением пара к углероду обеспечивает достаточное количество топливного газа для нагрева технологических потоков, используемых в процессе, и при этом не нужно дополнительно подавать топливо в процесс. Таким образом, в настоящем изобретении топливный газ может представлять собой единственное топливо, используемое в одном или более пламенных нагревателях, используемых для нагревания технологических потоков.

Композиция топливного газа зависит от степени очистки потока неочищенного водорода. Поток топливного газа может содержать 80–90 об.% водорода, предпочтительно 85–90 об.% водорода, и при этом остальные вещества содержат метан, монооксид углерода, диоксид углерода и инертные газы. Содержание метана может находиться в диапазоне 1–5 об.%, предпочтительно 2–5 об.%. Содержание монооксида углерода может находиться в диапазоне 2–10 об.%, предпочтительно 2–8 об.%. Содержание диоксида углерода может находиться в диапазоне 0–1 об.%, предпочтительно 0,1–0,5 об.%.

В некоторых обстоятельствах, например во время запуска процесса, может временно потребоваться дополнительная подача топливного газа с углеводородным топливом, но это не должно привести к существенному снижению эффективности процесса, а во время обычной работы топливный газ, извлеченный из установки очистки, будет единственным топливом, подаваемым в один или более пламенных нагревателей.

Несмотря на то что все технологические потоки, требующие нагрева, могут быть нагреты в одном пламенном нагревателе, в предпочтительной системе один пламенный нагреватель используют для технологических потоков газа, содержащих углеводород и/или водород, а другой используют исключительно для генерирования пара. Таким образом, последний пламенный нагреватель также может называться бойлером. Таким образом, топливный газ может быть разделен между первым пламенным нагревателем, используемым для нагрева углеводородсодержащих и/или водородсодержащих потоков, и вторым пламенным нагревателем, используемым для кипячения воды для генерирования пара. Такое использование двух пламенных нагревателей обеспечивает ряд важных преимуществ: позволяет поднять пар внутри второго пламенного нагревателя и, таким образом, частично использовать его при запуске установки; позволяет генерировать пар во втором пламенном нагревателе при отключении установки и подавать его в установку во время остановки процесса; облегчает запуск, поскольку первый и второй пламенные нагреватели могут работать независимо, и исключает нагрев змеевиков в беспоточном режиме; и отделение первого пламенного нагревателя позволяет нагревать азот в рамках процедуры запуска, во время ввода в эксплуатацию или самозапуска второго пламенного нагревателя. От 10–90 об.% до 90–10 об.%, но предпочтительно 40–50 об.% топливного газа, разделяемо подаваемого в первый и второй пламенные нагреватели, подают в первый пламенный нагреватель и 60–50 об.% подают во второй пламенный нагреватель.

Как насыщенный, так и перегретый пар могут быть получены в одном или более пламенных нагревателях. В одном варианте осуществления часть пара, сгенерированного во втором пламенном нагревателе, подают в углеводородное сырье в установке риформинга с газовым подогревом. Таким образом, можно легче обеспечить высокие отношения пара к углероду. Пар, сгенерированный во втором пламенном нагревателе, может также быть подан через паровую емкость, соединенную с конвертером для изотермической конверсии. В одной предпочтительной системе весь пар для процесса генерируют с применением

комбинации сатуратора, второго пламенного нагревателя и паровой емкости, соединенной с конвертером для изотермической конверсии. В этой системе сатуратор выполнен с возможностью генерирования 50–60% или 55–65% пара, причем второй пламенный нагреватель поднимает 20–25% пара, а паровая емкость, соединенная с конвертером для изотермической конверсии, поднимает остальную часть.

Изобретение описано со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых:

На Фиг. 1 представлена принципиальная схема технологического процесса в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения.

Специалистам в данной области будет понятно, что чертежи являются схематическими и что в промышленной установке могут потребоваться дополнительные элементы оборудования, такие как емкости для флегмы, насосы, вакуумные насосы, датчики температуры, датчики давления, клапаны для сброса давления, управляющие клапаны, контроллеры расхода, контроллеры уровня, баки для временного содержания, баки для хранения и т. п. Обеспечение таких дополнительных элементов оборудования не является частью настоящего изобретения и осуществляется в соответствии с обычной практикой проектирования объектов химической промышленности.

На Фиг. 1 поток природного газа, содержащего > 85 об.% метана, подаваемого по линии 10, смешивают с водородсодержащим потоком 12 таким образом, чтобы полученная смесь технологического газа содержала от 1 об.% до 5 об.% водорода. Водородсодержащий поток природного газа подают по линии 14 в первый пламенный нагреватель 16, в котором он нагревается за счет сжигания топливного газа, подаваемого по линии 18. Впоследствии нагретую смесь природного газа десульфуризируют посредством пропускания по линии 20 в сосуд 22 для гидродесульфуризации (HDS), содержащий слой катализатора гидродесульфуризации, в котором органические соединения серы, присутствующие в природном газе, преобразуются с использованием водорода в сероводород, а затем по линии 24 в сосуд 26, содержащий слой оксидцинкового

адсорбента и слой медьцинкоксидаалюминиевого адсорбента для сверхглубокой очистки, в котором происходит удаление сероводорода.

Десульфуризованный природный газ подают из сосуда 26 по линии 28 в емкость 30 сатуратора, в которой он проходит противотоком вверх против потока нагретой воды под давлением, подаваемой вблизи верхней части сатуратора по линии 32. Когда природный газ проходит через сосуд 30 сатуратора, он насыщается паром. Воду извлекают из основания сатуратора 30 по линии 34, объединяют с нагретым конденсатом и паровым конденсатом, образующимся в другом месте процесса, и рециркулируют с помощью насоса 36 в теплообменник 38, в котором она нагревается перед возвратом в сатуратор по линии 32. Насыщенный десульфуризованный природный газ извлекают из верхней части сосуда 30 сатуратора по линии 40 и объединяют с паром, подаваемым по линиям 42 и 44, для обеспечения отношения пара к углероду на входе в установку риформинга примерно 3,1 : 1.

Смесь насыщенного десульфуризованного природного газа и пара подают по линии 46 в пламенный нагреватель 16, в котором она дополнительно нагревается перед подачей из нагревателя 16 по линии 48 во множество труб 50 с внешним подогревом, содержащих пеллетированный катализатор парового риформинга на основе никеля, в установке 52 риформинга с газовым подогревом. Углеводороды преобразуются в метан, водород и монооксид углерода, когда смесь проходит через катализатор парового риформинга. Впоследствии полученную подвергнутую паровому риформингу газовую смесь подают непосредственно по линии 54 в область горелки установки 56 автотермического риформинга, в которой она частично сгорает с подаваемым по линии 58 кислородом, полученным в установке 60 разделения воздуха, предварительно нагревается в теплообменники 62 и смешивается с небольшим потоком насыщенного пара. Впоследствии горячую горящую газовую смесь доводят до состояния равновесия над неподвижным слоем пеллетированного катализатора 64 парового риформинга на основе никеля, расположенным ниже зоны сгорания в установке 56 автотермического риформинга. Полученную горячую конвертированную газовую смесь подают из установки 56

автотермического риформинга по линии 66 в межтрубное пространство установки 52 риформинга с газовым подогревом. Горячая конвертированная газовая смесь нагревает внешние поверхности труб 50 в установке риформинга с газовым подогревом, таким образом обеспечивая тепло для реакций парового риформинга. Полученную частично охлажденную конвертированную газовую смесь подают из межтрубного пространства установки 52 риформинга с газовым подогревом по линии 68 в теплообменник 38, где ее используют для нагрева подаваемой в сатуратор воды 32 и образования охлажденного конвертированного газа.

Охлажденный конвертированный газ подают из теплообменника 38 по линии 70 в заполненные катализатором трубы 72, содержащие катализатор конверсии водяного газа в виде частиц на основе меди, в сосуде 74 изотермической конверсии. Экзотермическая реакция конверсии водяного газа, в результате которой увеличивается содержание водорода в конвертированном газе, а монооксид углерода преобразуется в диоксид углерода, происходит, когда газ пропускают через заполненные катализатором трубы 72. Заполненные катализатором трубы 72 охлаждают с помощью воды под давлением, подаваемой в сосуд 74 изотермической конверсии по линии 76. Смесь воды и пара извлекают из сосуда 74 изотермической конверсии по линии 78, соединенной с паровой емкостью 80. Воду отделяют от пара в паровой емкости и рециркулируют в сосуд 74 изотермической конверсии.

Обогащенный водородом конвертированный газ подают из реактора 74 изотермической конверсии по линии 82 в теплообменник 84, в котором его охлаждают с использованием части конденсата, извлекаемого позже в процессе. Частично охлажденный газ подают из теплообменника 84 по линии 86 в испаритель-рекуператор 88 CO_2 , в котором его дополнительно охлаждают в теплообменнике с абсорбирующей жидкостью, насыщенной CO_2 . При таком охлаждении температура газовой смеси снижается ниже точки росы таким образом, что вода конденсируется. Охлажденный поток подают из испарителя-рекуператора 88 по линии 90 в газожидкостный сепаратор 92, в котором конденсат отделяют от конвертированной газовой смеси, обогащенной водородом. Часть потока конденсата подают из сепаратора 92 по линии 94 и через насос 96 в

теплообменник 84, где его нагревают. Нагретый конденсат извлекают из теплообменника 84 по линии 98 и смешивают с паровым конденсатом, подаваемым по линии 100, с образованием объединенного конденсата. Объединенный конденсат смешивают с водой из нижней части сатуратора в линии 34 и объединенные жидкости подают в сатуратор 30 с помощью насоса 36. При повторном использовании конденсатов органические соединения, оставшиеся после или образованные во время осуществления стадий риформинга и конверсии, могут быть возвращены в процесс.

Другая часть конденсата может быть извлечена из сепаратора 92 по линии 104 в комбинации с одним или более дополнительными потоками конденсата и отправлена в систему обработки воды.

Частично обезвоженную конвертированную газовую смесь, обогащенную водородом, извлекают из сепаратора 92 по линии 106 и дополнительно охлаждают при теплообмене с водой в теплообменнике 108 и воздухом в охладителе 110. Охлажденный газ подают во второй газожидкостный сепаратор 112 для извлечения дополнительного потока 114 конденсата. Частично обезвоженную конвертированную газовую смесь, обогащенную водородом, извлекают из сепаратора 112 по линии 116 и дополнительно охлаждают при теплообмене с водой в теплообменнике 118. Охлажденный газ подают в третий газожидкостный сепаратор 120 для извлечения дополнительного потока 122 конденсата. Потоки 114 и 122 конденсата объединяют с потоком 104 и направляют в систему обработки воды по линии 124.

Обезвоженную конвертированную газовую смесь, обогащенную водородом, подают из сепаратора 120 по линии 126 в установку 128 для удаления CO_2 , например установку извлечения кислого газа, работающую совместно с системой промывки жидкого абсорбента, которая абсорбирует CO_2 из газа. Абсорбированный CO_2 извлекают из абсорбирующей жидкости, насыщенной CO_2 в установке 128 для удаления CO_2 посредством снижения давления и его нагревания в испарителе-рекуператоре 88 с использованием частично охлажденной газовой

смеси, обогащенной водородом, в линии 86. Извлеченный CO_2 из установки 128 для удаления CO_2 сжимают и направляют на хранение по линии 130.

Поток 132 неочищенного газообразного водорода извлекают из установки 128 для удаления CO_2 и подают в установку 134 короткоциклового адсорбции, содержащую пористый адсорбент, который захватывает оксиды углерода и метан в неочищенном водороде, и, таким образом, получают поток очищенного водорода. Очищенный газообразный водород извлекают из установки 134 короткоциклового адсорбции по линии 136. Часть очищенного водорода берут из линии 138 и сжимают с образованием потока 12 рециркулированного водорода. Оставшийся очищенный водород сжимают и направляют по линии 140 либо на хранение, либо для генерирования электроэнергии или тепла, либо для синтеза химических веществ.

Установка 134 короткоциклового адсорбции посредством регулирования давления десорбирует оксиды углерода и метан, захваченные в пористом адсорбенте, таким образом генерируя топливный газ. Топливный газ извлекают из установки 134 короткоциклового адсорбции по линии 142. Часть топливного газа в линии 142 поступает в первый пламенный нагреватель 16 по линии 18 в качестве единственного топлива для этого нагревателя. Вторая часть топливного газа в линии 142 поступает в качестве единственного топлива для второго пламенного нагревателя 144 по линии 146.

Второй пламенный нагреватель нагревает воду, поднимает пар и генерирует перегретый пар для процесса посредством сжигания топливного газа. Поток деаэрированной воды подают во второй пламенный нагреватель 144 по линии 148. Полученную нагретую воду разделяют. Часть подают из пламенного нагревателя 144 по линии 150 в паровую емкость 80, соединенную с реактором 74 изотермической конверсии водяного газа. Впоследствии пар подают из паровой емкости 80 по линии 42 в поток 40 насыщенного природного газа. Другую часть полученной нагретой воды из линии 148 подают по линии 152 в паровую емкость 154. Пар для паровой емкости также обеспечивают посредством рециркуляции

Вода	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	99,96	64,92	100,00
Метанол	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00
Аммиак	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Номер потока		44	48	54	58	66	70	82
Молярный расход	кНм³/ч	24,9	156,2	180,6	18,5	233,5	233,5	233,4
Массовый расход	т/ч	20,0	125,1	125,1	26,2	151,3	151,3	151,3
Температура	°C	450	440	694	209	1020	240	257
Давление	бар абс.	43,8	41,3	35,4	40,5	34,6	33,6	33,1
Молярная композиция								
Метан	мол. %	0,00	20,75	14,71	0,00	0,14	0,14	0,14
Этан	мол. %	0,00	1,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пропан	мол. %	0,00	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Бутаны	мол. %	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пентаны	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Водород	мол. %	0,00	0,47	23,98	0,00	38,89	38,89	48,87
Диоксид углерода	мол. %	0,00	0,51	5,62	0,00	6,46	6,46	16,48
Монооксид углерода	мол. %	0,00	0,00	1,58	0,00	10,35	10,35	0,32
Кислород	мол. %	0,00	0,00	0,00	97,83	0,00	0,00	0,00
Азот	мол. %	0,00	0,21	0,18	0,49	0,18	0,18	0,18
Аргон	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Вода	мол. %	100,00	76,15	53,92	1,68	43,98	43,98	33,99
Метанол	мол. %	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
Аммиак	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Номер потока		90	100	98	106	116	124	126
Молярный расход	кНм³/ч	233,4	3,4	67,3	165,1	155,8	11,7	154,3
Массовый расход	т/ч	151,3	2,7	54,2	96,3	88,8	9,5	87,7
Температура	°C	120	255	180	120	71	71	40
Давление	бар абс.	32,1	43,5	43,5	32,1	31,4	31,1	31,1
Молярная композиция								
Метан	мол. %	0,14	0,00	0,00	0,19	0,21	0,00	0,21
Этан	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пропан	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Бутаны	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пентаны	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Водород	мол. %	48,87	0,00	0,00	69,08	73,22	0,00	73,89
Диоксид углерода	мол. %	16,48	0,00	0,10	23,26	24,64	0,14	24,87
Монооксид углерода	мол. %	0,32	0,00	0,00	0,45	0,48	0,00	0,48
Кислород	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Азот	мол. %	0,18	0,00	0,00	0,25	0,26	0,00	0,27
Аргон	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Вода	мол. %	33,99	100,00	99,86	6,75	1,17	99,72	0,27
Метанол	мол. %	0,02	0,00	0,03	0,02	0,02	0,12	0,01
Аммиак	мол. %	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00

Номер потока		130	132	140	142	148	150	158	160
Молярный расход	кНм ³ /ч	38,4	115,8	100,5	14,6	57,2	25,5	3,7	24,9
Массовый расход	т/ч	75,3	12,3	9,0	3,2	45,8	20,5	3,0	20,0
Температура	°C	1	49	10	40	107	235	256	256
Давление	бар абс.	21,0	31,1	46,0	1,5	47,0	46,5	44,0	44,0
Молярная композиция									
Метан	мол. %	0,00	0,28	0,00	2,19	0,00	0,00	0,00	0,00
Этан	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пропан	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Бутаны	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пентаны	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Водород	мол. %	0,21	98,43	100,00	87,56	0,00	0,00	0,00	0,00
Диоксид углерода	мол. %	99,74	0,04	0,00	0,32	0,00	0,00	0,00	0,00
Монооксид углерода	мол. %	0,00	0,64	0,00	5,09	0,00	0,00	0,00	0,00
Кислород	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Азот	мол. %	0,00	0,36	0,00	2,82	0,00	0,00	0,00	0,00
Аргон	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Вода	мол. %	0,05	0,23	0,00	1,82	100,00	100,00	100,00	100,00
Метанол	мол. %	0,00	0,02	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00
Аммиак	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00

В установке согласно этой принципиальной схеме возможен захват 97% CO₂ при отношении пара к углероду 3,1 : 1.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Процесс производства водорода, включающий следующие этапы:
 - (i) подвергание газовой смеси, содержащей углеводород и пар и имеющей отношение пара к углероду по меньшей мере $2,6 : 1$, паровому риформингу в установке риформинга с газовым подогревом с последующим автотермическим риформингом с использованием газа, обогащенного кислородом, в установке автотермического риформинга с генерированием конвертированной газовой смеси,
 - (ii) увеличение содержания водорода в конвертированной газовой смеси путем ее подвергания одному или более этапам конверсии водяного газа в установке конверсии водяного газа с получением конвертированного газа, обогащенного водородом,
 - (iii) охлаждение конвертированного газа, обогащенного водородом, и отделение от него конденсированной воды,
 - (iv) подача полученного обезвоженного конвертированного газа, обогащенного водородом, в установку для отделения диоксида углерода с получением потока газообразного диоксида углерода и потока неочищенного газообразного водорода, и
 - (v) подача потока неочищенного газообразного водорода в установку очистки для обеспечения очищенного газообразного водорода и топливного газа,причем топливный газ подают, в качестве единственного топлива, в один или более пламенных нагревателей, используемых для нагрева одного или более технологических потоков в рамках процесса.
2. Процесс по п. 1, в котором углеводород представляет собой газовый поток, содержащий метан, предпочтительно содержащий > 50 об.% метана.
3. Процесс по п. 1 или 2, в котором углеводород десульфурруют.
4. Процесс по любому из пп. 1–3, в котором отношение пара к углероду находится в диапазоне от $2,8 : 1$ до $3,5 : 1$, предпочтительно от $2,9 : 1$ до $3,2 : 1$ или от $3,2 : 1$ до $3,5 : 1$.
5. Процесс по любому из пп. 1–4, в котором газовая смесь, содержащая углеводород и пар, образуется посредством приведения в контакт углеводорода с водой в сатураторе с образованием насыщенной газовой смеси с необязательным непосредственным добавлением пара к насыщенной газовой смеси.
6. Процесс по любому из пп. 1–5, в котором вода, подаваемая в сатуратор, нагревается в теплообменнике с конвертированной газовой смесью.
7. Процесс по любому из пп. 1–6, в котором газ, обогащенный кислородом, содержит по меньшей мере 90 об.% O_2 , предпочтительно по меньшей мере 95 об.% O_2 , более предпочтительно по меньшей мере 98 об.% O_2 .
8. Процесс по любому из пп. 1–7, в котором стадия конверсии водяного газа включает стадию изотермической конверсии и необязательно осуществляемую позже стадию низкотемпературной конверсии.

9. Процесс по любому из пп. 1–8, в котором перед стадией удаления диоксида углерода осуществляют две или три стадии охлаждения и разделения технологического конденсата.

10. Процесс по любому из пп. 1–9, в котором стадию удаления диоксида углерода выполняют с использованием физической системы промывки или реакционной системы промывки, предпочтительно реакционной системы промывки, в частности аминовой системы промывки.

11. Процесс по любому из пп. 1–10, в котором один или более потоков в установке для удаления диоксида углерода нагревают в ходе теплообмена с потоком конвертированного газа, обогащенного водородом.

12. Процесс по любому из пп. 1–11, в котором установка очистки представляет собой установку короткоцикловой адсорбции или установку адсорбции при переменной температуре, предпочтительно установку короткоцикловой адсорбции.

13. Процесс по любому из пп. 1–12, в котором каждый из диоксида углерода, извлеченного из установки для удаления диоксида углерода, и очищенного газообразного водорода, извлеченного из установки очистки, сжимают в компрессорах с электрическим приводом.

14. Процесс по любому из пп. 1–13, в котором часть неочищенного водорода или чистого водорода подают в углеводород.

15. Процесс по любому из пп. 1–14, в котором применяют два пламенных нагревателя, в которые подают топливный газ, извлеченный из установки очистки; первый пламенный нагреватель, который нагревает углеводород и/или газовую смесь углеводородов и пара, и второй пламенный нагреватель, который функционирует в качестве бойлера для генерирования пара для процесса.

16. Процесс по п. 15, в котором от 10–90 об.% до 90–10 об.% соответственно, предпочтительно 40–50 об.% топливного газа, раздельно подаваемого в первый и второй пламенные нагреватели, подают в первый пламенный нагреватель, а 60–50 об.% подают во второй пламенный нагреватель.

17. Процесс по п. 15 или 16, в котором часть пара, сгенерированного во втором пламенном нагревателе, используют в газовой смеси, подаваемой в установку риформинга с газовым подогревом.

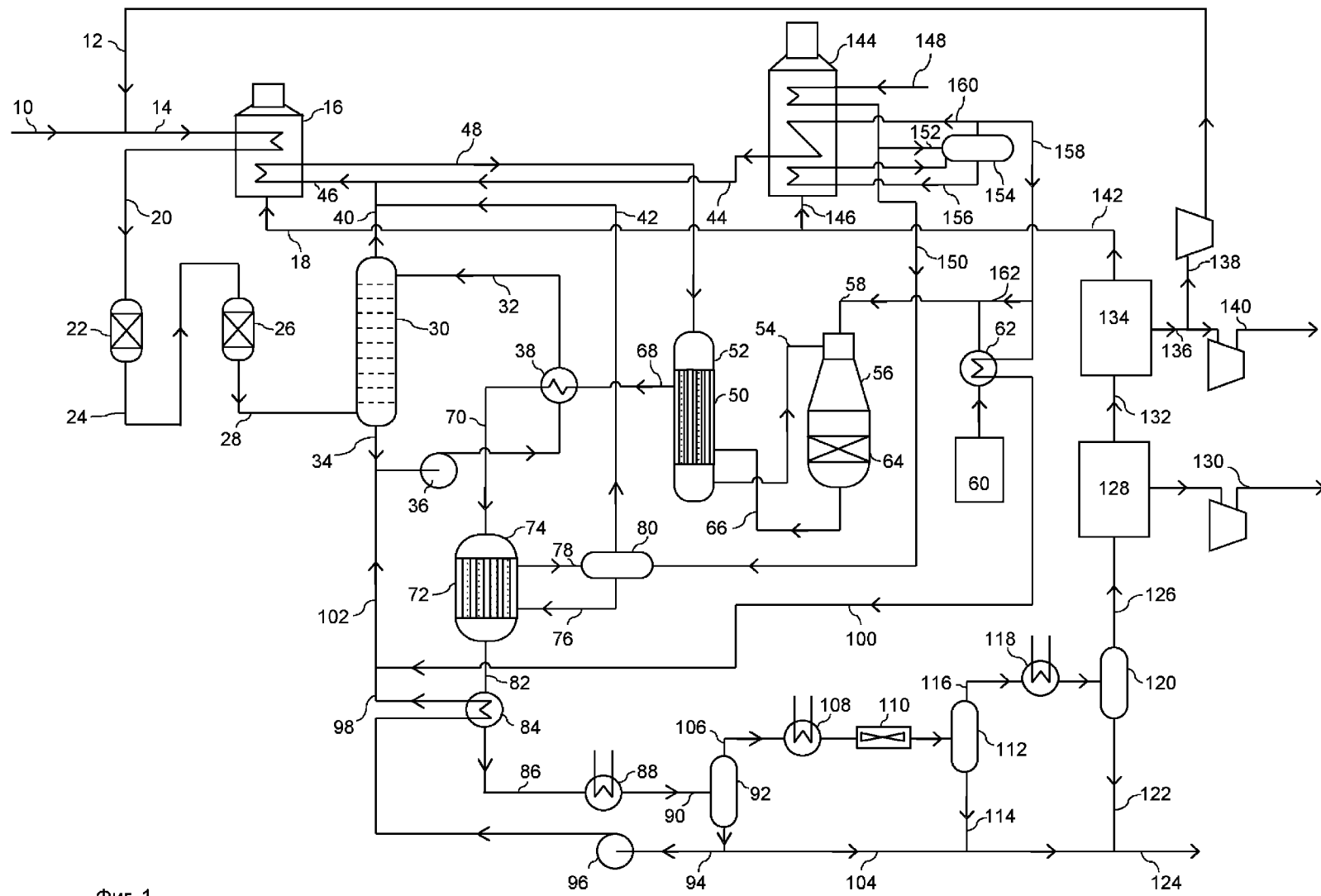
18. Процесс по любому из пп. 15–17, в котором пар, сгенерированный во втором пламенном нагревателе, подают через паровую емкость, соединенную с конвертером для изотермической конверсии.

19. Процесс по п. 18, в котором весь пар для процесса генерируют с применением комбинации сатуратора, второго пламенного нагревателя и паровой емкости, соединенной с конвертером для изотермической конверсии.

20. Процесс по п. 19, в котором сатуратор генерирует 50–60% или 55–65% пара, причем второй пламенный нагреватель поднимает 20–25% пара, а паровая емкость, соединенная с конвертером для изотермической конверсии, поднимает остальную часть.

21. Процесс по любому из пп. 1–20, в котором поток чистого водорода используют ниже по потоку для

процесса питания, процесса нагревания, последующего процесса химического синтеза или используют для обновления углеводов.



Фиг. 1