

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202390181 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.02.16(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)(22) Дата подачи заявки
2021.06.04

(54) ПРОЦЕСС ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА

(31) 2009970.1

(32) 2020.06.30

(33) GB

(86) PCT/GB2021/051395

(87) WO 2022/003313 2022.01.06

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

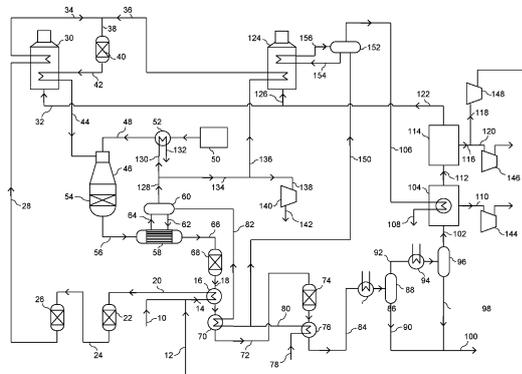
(72) Изобретатель:

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 соотношение пара к углероду по меньшей мере 0,9:1, адиабатическому предрифформингу в установке предрифформинга с последующим автотермическим риформингом с использованием газа, обогащенного кислородом, в установке автотермического риформинга с генерированием конвертированной газовой смеси, необязательное добавление пара в конвертированную газую смесь, увеличение содержания водорода в конвертированной газовой смеси путем ее подвергания одной или более этапам конверсии водяного газа в установке конверсии водяного газа с получением конвертированного газа, обогащенного водородом, охлаждение конвертированного газа, обогащенного водородом, 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, подачу потока неочищенного газообразного водорода в установку очистки для обеспечения очищенного газообразного водорода и топливного газа, причем топливный газ подают в один или более пламенных нагревателей, используемых для нагрева одного или более технологических потоков в рамках процесса.



A1

202390181

202390181

A1

ПРОЦЕСС ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА

Данное изобретение относится к процессам преобразования углеводородов в водород при одновременной минимизации выхода 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 .

В WO2011077106 (A1) раскрыт способ сокращения выбросов CO_2 в процессе комбинированного цикла выработки электроэнергии с использованием газообразного углеводородного сырья, включающий разделение углеводородного сырья на две части: первую меньшую часть и вторую бóльшую, подачу первой меньшей части в процесс автотермического риформинга для генерации водородосодержащего газа и потока диоксида углерода, объединение водородосодержащего потока со второй частью газообразного углеводорода, сжигание полученного потока водородосодержащего топлива с кислородсодержащим газом в газовой турбине для генерации электроэнергии и подачу смеси выхлопных газов из газовой турбины в систему генерации пара-утилизатора тепла, которая питает одну или более паровых турбин для генерации дополнительной электроэнергии. Захваченный поток диоксида углерода может быть подан в хранилище или в процессы повышения нефтеотдачи.

Авторами изобретения разработан улучшенный процесс, согласно которому процент захвата CO_2 может составлять 95% или более.

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

- (i) подвергание газовой смеси, содержащей углеводород и пар, и имеющей соотношение пара и углерода по меньшей мере 0,9 : 1, адиабатическому предриформингу в установке предриформинга с последующим автотермическим риформингом с использованием газа, обогащенного кислородом, в установке автотермического риформинга с генерацией 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 с получением обезвоженного конвертированного газа, обогащенного водородом,
- (iv) подача 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 из установки для удаления диоксида углерода в установку очистки для обеспечения очищенного газообразного водорода и топливного газа,
- причем топливный газ подают в один или более пламенных нагревателей, используемых для нагрева одного или более технологических потоков в рамках процесса.

Благодаря использованию установки предриформинга, соединенной с установкой автотермического риформинга и работающей при выбранном соотношении пара к углероду, можно использовать весь топливный газ 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 95% 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.

В отличие от WO2011077106 (A1) углеводород не разделяют.

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 за один или более этапов. 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. Например, поток углеводородного сырья можно нагревать при теплообмене с потоком конвертированного газа, извлеченного на этапе конверсии водяного газа, предпочтительно на этапе высокотемпературной конверсии. Если углеводород десульфурируется, после десульфурации его можно дополнительно нагреть перед смешиванием с паром. Например, десульфурованный углеводород может быть нагрет в пламенном нагревателе с использованием 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 газовая смесь, содержащая углеводород и пар, образуется путем прямого смешивания углеводорода с паром, предпочтительно с паром, генерируемым в одном или более пламенных нагревателях, и/или охлаждения конвертированной газовой смеси водой. Достаточное количество введенного пара для обеспечения соотношения пара к углероду (определяемого как соотношение пара к углероду углеводорода на входе в работу установки риформинга) составляет по меньшей мере $0,9 : 1$, т.е. по меньшей мере 0,9 моль пара на грамм-атом углерода углеводорода в газовой смеси, и предпочтительным является диапазон от $0,9 : 1$ до $3,5 : 1$. Если соотношение пара и углерода на входе в установку риформинга находится в диапазоне от $0,9 : 1$ до менее $2,4 : 1$, перед этапом конверсии водяного

газа необходимо добавить в конвертированный газ дополнительный пар. Работа секции риформинга при соотношении пара к углероду в диапазоне от 0,9 : 1 до менее 2,4 : 1 имеет преимущество, заключающееся в уменьшении потребности в нагревании и потребности в кислороде для этапов риформинга, а также в том, что окончательное оборудование (например, пламенный нагреватель, установка предриформинга и установка автотермического риформинга) будет меньше по размеру и дешевле. Если соотношение пара и углерода находится в диапазоне от 2,4 : 1 до 3,5 : 1, нет необходимости в дополнительном добавлении пара перед установкой конверсии водяного газа, что может быть предпочтительным в обстоятельствах, когда добавление пара к конвертированному газу является нецелесообразным.

Если предварительное нагревание газовой смеси, содержащей углеводород и пар, выполняют с использованием одного или более пламенных нагревателей, перед этапом адиабатического предриформинга дополнительный этап нагревания не требуется.

Газовую смесь, содержащую углеводород и пар, подвергают этапу адиабатического парового риформинга в сосуде установки предриформинга с последующим автотермическим риформингом в установке автотермического риформинга. Установка предриформинга и установка автотермического риформинга работают последовательно.

В ходе предриформинга газовую смесь, содержащую углеводород и пар, адиабатически пропускают при температуре на входе в диапазоне 400–650 °С, предпочтительно 500–550 °С через слой катализатора парового риформинга, обычно катализатора парового риформинга с высоким содержанием никеля, например выше 40% масс. Во время такого этапа адиабатического предриформинга любые углеводороды выше метана реагируют с паром, давая смесь метана, оксидов углерода и водорода. Применение такого этапа адиабатического парового риформинга, обычно называемого предриформингом, желательно, чтобы

гарантировать, что сырье для установки автотермического риформинга не содержит углеводороды выше метана и содержит некоторое количество водорода.

В настоящем изобретении предварительно конвертированный газ, который содержит метан, водород, пар и оксиды углерода, подают в установку автотермического риформинга, в которой его подвергают автотермическому риформингу. В текущем процессе весь предварительно конвертированный газ подают в установку автотермического риформинга. При необходимости перед подачей предварительно конвертированного газа в установку автотермического риформинга можно регулировать его температуру и/или давление. В предпочтительном варианте осуществления предварительно конвертированную газовую смесь, извлеченную на этапе адиабатического риформинга, нагревают перед ее подачей в установку автотермического риформинга путем пропускания через пламенный нагреватель, работающий по меньшей мере на части топливного газа, в частности через тот же пламенный нагреватель, который используется для предварительного нагрева углеводорода. Предварительно конвертированный газ желательно нагреть до 600–700 °С, предпочтительно до 620–680 °С.

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 обеспечивается за счет сжигания части углеводорода в сырьевом газе, подвергнутом предриформингу. Предварительно конвертированный газ, как правило, подают в верхнюю часть реактора риформинга, а газ, обогащенный кислородом, подают в горелку, причем смешивание и сжигание происходят ниже по потоку относительно горелки с получением нагретой газовой смеси, композицию которой доводят до состояния равновесия по мере ее прохождения 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 обогащенную кислородом воздушную смесь, 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 45 до 65 моль кислорода на 100 моль углерода в углеводороде, подаваемом в процесс. Количество добавляемого кислорода предпочтительно должно быть таким, чтобы газ, подвергнутый автотермическому риформингу, выходил из катализатора автотермического риформинга при температуре в диапазоне 800–1100 °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.

После выхода из установки автотермического риформинга конвертированный газ затем, как правило, охлаждают на одном или более этапах теплообмена. Они могут включать по меньшей мере первый этап образования пара, например с использованием котла с присоединенной паровой емкостью. В одном варианте осуществления по меньшей мере часть пара, генерируемого при охлаждении конвертированного газа, необязательно после нагревания в одном или более пламенных нагревателях, смешивают с углеводородом с образованием газовой смеси, содержащей углеводород и пар. Еще в одном варианте осуществления газ, обогащенный кислородом, подаваемый в установку автотермического риформинга, нагревают перед подачей в установку автотермического риформинга при теплообмене с паром, генерируемым при охлаждении конвертированного газа. По соображениям безопасности конвертированный газ предпочтительно не используют для непосредственного нагрева кислородсодержащего газа, подаваемого в установку автотермического риформинга. Несмотря на то что возможно выполнение одного или более дополнительных этапов охлаждения, они, как правило, при применении настоящего процесса не требуются.

Конвертированный газ, извлеченный из установки автотермического риформинга, 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. Например, в процессах, в ходе которых весь технологический пар добавляют перед работой установки риформинга, содержание водорода в автотермически конвертированном газе может находиться в диапазоне 35–45 об.%, а содержание CO в диапазоне 10–20 об.%. При применении рассматриваемого процесса содержание водорода в конвертированной газовой смеси повышают, подвергая ее одному или более этапам конверсии водяного газа в установке конверсии водяного газа, в результате чего получают поток конвертированного газа, обогащенного водородом, и в то же время преобразования монооксида углерода в диоксид углерода. Реакция может быть представлена следующим образом:



Необязательно, но, в частности, в случаях, когда соотношение пара к углероду в газовой смеси, подаваемой в установку предриформинга, ниже 2,4 : 1, в конвертированный газ может быть добавлен дополнительный технологический пар для улучшения равновесия на этапе конверсии водяного газа. Таким образом, в некоторых вариантах осуществления процессор включает необязательное добавление пара в конвертированный газ. Пар может быть добавлен в конвертированный газ выше по потоку относительно установки конверсии водяного газа, например перед этапом высокотемпературной конверсии. Количество пара, подлежащего добавлению, будет варьироваться в зависимости от количества пара в газовой смеси, содержащей углеводород, которую подают на этапах риформинга. Желательно, чтобы количество добавляемого пара было соизмеримо с максимальным захватом углерода в ходе процесса, что позволяет минимизировать отсутствие захвата монооксида углерода. Таким образом, при добавлении пара в конвертированный газ соотношение молярного пара к сухому газу конвертированного газа предпочтительно составляет по меньшей мере 0,7 : 1, более предпочтительно — в диапазоне от 0,7 : 1 до 0,9 : 1.

Однако при проведении риформинга с избыточным количеством пара, как правило, нет необходимости в добавлении пара в конвертированную газовую смесь, извлеченную из установки автотермического риформинга.

Хотя установка конверсии водяного газа может осуществлять один этап конверсии с использованием подходящего стабильного и активного катализатора конверсии, конвертированный газ предпочтительно подвергают двум или более этапам конверсии водяного газа, включающим высокотемпературную конверсию, среднетемпературную конверсию, изотермическую конверсию и низкотемпературную конверсию. Таким образом, приемлемое равновесие при низкой температуре может быть использовано для максимального увеличения образования водорода наряду с преобразованием монооксида углерода в диоксид углерода. При использовании двух или более этапов конверсии возможно достижение чрезвычайно низкого содержания CO в конвертированном газе.

Высокотемпературную конверсию осуществляют адиабатически в сосуде для конверсии с температурой на входе в диапазоне 300–400 °С, предпочтительно 320–360 °С, 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 соотношением пара к общему объему сухого газа в диапазоне от 0,3 : 1 до 1,5 : 1) может быть пропущен над катализатором в адиабатическом неподвижном слое с температурой на выходе в диапазоне от 200 °С до 300 °С. Как правило, входящий газ представляет собой продукт «высокотемпературной конверсии», в котором содержание монооксида углерода было снижено в ходе реакции на железо-хромовом катализаторе при температуре на выходе в диапазоне от 400 °С до 500 °С, с последующим охлаждением за счет косвенного теплообмена. Содержание монооксида углерода на выходе с этапа низкотемпературной конверсии водяного газа, как правило, находится в диапазоне от 0,1% до 1,0%, в частности ниже 0,5 об.% в пересчете на сухое вещество. В альтернативном варианте осуществления при среднетемпературной конверсии газ, содержащий монооксид углерода и пар, подают при давлении в диапазоне 15–50 бар абс. на катализатор при температуре на входе, как правило, в диапазоне от 200 °С до 240 °С, хотя температура на входе может достигать до 280 °С, а температура на выходе, как правило, составляет до 300 °С, но может достигать до 360 °С.

При применении настоящего процесса предпочтительным является установка конверсии, выполненная с возможностью осуществления комбинации этапов высокотемпературной конверсии и низкотемпературной конверсии, при этом каждый этап выполняют адиабатически.

Адиабатическое осуществление этапов конверсии приводит к повышению

температуры конвертированных газовых смесей, и, как правило, желателен последующий теплообмен с одной или более технологическими жидкостями. Если в установке конверсии осуществляют этап высокотемпературной конверсии, предпочтительно выполняют два этапа теплообмена, в ходе которых горячую конвертированную газовую смесь можно охлаждать путем теплообмена с водой под давлением и с углеводородом. В предпочтительной системе горячий конвертированный газ с этапа высокотемпературной конверсии охлаждают на первом этапе теплообмена с углеводородом и на втором этапе теплообмена с водой под давлением.

Хотя реакции низкотемпературной конверсии и среднетемпературной конверсии могут быть осуществлены адиабатически, они также могут быть осуществлены изотермически, т. е. с теплообменом в сосуде для конверсии таким образом, чтобы реакция в слое катализатора происходила в контакте с теплообменными поверхностями. Стандартным охладителем может быть вода под таким давлением, чтобы происходило частичное или полное кипение. Полученный пар может быть использован, например, для приведения в действие турбины для питания или обеспечения технологического пара для конверсии водяного газа или реакций парового риформинга. Вода может находиться в трубках, окруженных катализатором, или наоборот. Несмотря на использование термина «изотермический», может происходить небольшое повышение температуры газа между входом и выходом таким образом, что температура потока конвертированного газа, обогащенного водородом, на выходе изотермического конвертера может быть на 1–25 градусов Цельсия выше температуры на входе.

После одного или более этапов конверсии конвертированный газ, обогащенный водородом, охлаждают до температуры ниже точки росы так, чтобы пар конденсировался. Затем 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 водой. В предпочтительной схеме конвертированную газовую смесь, обогащенную водородом, охлаждают при теплообмене с водой и полученную нагретую воду подают в паровую емкость, соединенную с бойлером и применяемую для охлаждения конвертированной газовой смеси. 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.

Предпочтительно осуществляют два или три этапа отделения конденсата. При необходимости часть конденсата или весь конденсат можно использовать для генерирования пара для этапа адиабатического предриформинга или можно использовать для генерирования пара, добавляемого в обогащенный кислородом газ, подаваемый в установку автотермического риформинга. Таким образом, органические соединения в конденсате могут быть возвращены в процесс, что позволяет сократить объем обработки отходящих вод. Любой конденсат, не использованный для генерирования пара, может быть направлен на водоочистку в качестве стока.

Как правило, поток конвертированного газа, обогащенного водородом, содержит от 20% до 30% по объему 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 предпочтительной схеме по меньшей мере часть нагрева для регенерации абсорбирующей жидкости выполняют с использованием пара, генерируемого в одном или более пламенных нагревателях. 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, использован в процессах повышения нефтеотдачи (EOR) или использован при производстве других химических веществ. Сжатие может быть выполнено с помощью компрессора с электрическим приводом, приводимого в действие с применением возобновляемого электричества. В тех случаях, когда CO₂ необходимо сжать для хранения, транспортировки или использования в процессах EOR, CO₂ можно высушить для предотвращения конденсации жидкой воды в следовых количествах. Например, CO₂ можно высушить до точки росы ≤ -10 °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 85–99 об.% водорода, предпочтительно 90–99 об.% водорода, более предпочтительно 95–99 об.% водорода, при этом остаток содержит метан,

монооксид углерода, диоксид углерода и инертные газы. Хотя этот поток газообразного водорода является достаточно чистым для многих целей, в настоящем процессе поток неочищенного газообразного водорода подают в установку очистки для обеспечения очищенного газообразного водорода и топливного газа, при этом топливный газ может использоваться в процессе в качестве альтернативы внешним источникам топлива.

Установка очистки может, соответственно, содержать мембранную систему, систему адсорбции при переменной температуре или систему адсорбции при переменном давлении. Такие системы имеются в продаже. Установка очистки предпочтительно представляет собой установку короткоциклового 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 может быть возвращена в поток углеводородсодержащего сырья, если это необходимо для десульфурации и для снижения вероятности образования углерода на катализаторе в установке предриформинга.

Установка очистки предпочтительно выполнена с возможностью постоянного отделения топливного газа от потока неочищенного водорода. Композиция топливного газа зависит от степени очистки потока неочищенного водорода. Топливный газ может содержать 80–90 об.% водорода, при этом остаток содержит 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 0–1,5 об.%. Кроме того, возможно присутствие следовых количеств пара и азота в диапазоне 0–5 об.%.

Комбинация предриформинга, автотермического риформинга и конверсии водяного газа, осуществляемая как описано в настоящем документе, обеспечивает достаточное количество топливного газа для нагрева технологических потоков, используемых в процессе, без значительного использования дополнительного топлива в ходе обычной работы. Для максимизации эффективности захвата CO_2 объем дополнительного топлива в процессе желательно поддерживать на минимальном уровне. Количество дополнительного топлива, например природного газа, подаваемого в один или более пламенных нагревателей вместе с топливным газом, предпочтительно составляет менее 5 об.% всего подводимого топлива, более предпочтительно менее 3 об.% всего подводимого топлива, наиболее предпочтительно менее 2% всего подводимого топлива.

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 основным источником топлива, подаваемого в один или более пламенных нагревателей.

В некоторых вариантах осуществления одного пламенного нагревателя, работающего по меньшей мере частично на топливном газе, извлеченном при очистке, достаточно для нагрева углеводорода, конвертированного газа, извлеченного на этапе предрифформинга до этапа автотермического риформинга, и воды для генерирования по меньшей мере части пара для процесса.

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 пламенный нагреватель используют исключительно для кипячения воды с целью генерирования пара. Таким образом, последний также может упоминаться как бойлер. Таким образом, топливный газ может быть разделен между первым пламенным нагревателем, используемым для нагрева углеводород- и/или водородсодержащих потоков, и вторым пламенным нагревателем, используемым для кипячения воды с целью 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 60–

80 об.% топливного газа, отдельно подаваемого в первый и второй пламенные нагреватели, подают в первый пламенный нагреватель и 40–20 об.% подают во второй пламенный нагреватель.

Для нагрева абсорбирующей жидкости с CO_2 в установке для отделения диоксида углерода может быть использован пар, сгенерированный во втором пламенном нагревателе. Второй пламенный нагреватель также может быть использован для перегрева пара, извлеченного из паровой емкости, соединенной с котлом-утилизатором, который нагревается конвертированным газом. Котел-утилизатор предпочтительно также применяется для генерирования пара, который используется для предварительного нагрева газа, обогащенного кислородом, и/или для получения технологического пара, подлежащего добавлению выше по потоку относительно установки конверсии водяного газа, чтобы максимизировать преобразование в водород и диоксид углерода. Часть пара из котла-утилизатора также может быть подана в расширитель пара для генерирования энергии.

Изобретение описано со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых:

на Фиг. 1 представлена приблизительная принципиальная схема одного варианта осуществления настоящего изобретения, в котором весь технологический пар добавляют перед работой установки риформинга.

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, содержащий > 85 об.% метана, подаваемого по линии 10, смешивают с водородсодержащим потоком 12 таким образом, чтобы

полученная смесь содержала от 1 об.% до 5 об.% водорода. Поток водородсодержащего природного газа подают по линии 14 в теплообменник 16, где его нагревают с помощью высокотемпературного конвертированного газа 18. Затем нагретую смесь природного газа десульфуризируют путем пропускания через линию 20 в сосуд 22 гидродесульфуризации (HDS), содержащий слой катализатора гидродесульфуризации, в котором органические соединения серы преобразуются с использованием водорода в сероводород, а затем по линии 24 в сосуд 26, содержащий слой оксидцинкового адсорбента и слой медьцинкоксидалюминиевого адсорбента для сверхглубокой очистки, в котором происходит удаление сероводорода.

Десульфурированный природный газ подают из сосуда 26 по линии 28 в первый пламенный нагреватель 30, где его нагревают путем сжигания топливного газа, подаваемого в этот нагреватель по линии 32. Нагретый природный газ отбирают из нагревателя 30 по линии 34 и соединяют с паром, подаваемым по линии 36, с получением смеси природного газа и пара с соотношением пара к углероду приблизительно 2,5 : 1.

Смесь природного газа и пара подают по линии 38 в адиабатическую установку 40 предрифформинга, содержащую слой гранулированного катализатора парового рифформинга на основе никеля. Высшие углеводороды преобразуются в метан и частично подвергаются паровому рифформингу с образованием предварительно конвертированной газовой смеси, содержащей водород, когда эта смесь проходит над катализатором предрифформинга. Затем предварительно конвертированную газовую смесь подают из установки предрифформинга 40 по линии 42 в первый пламенный нагреватель 30, в котором она нагревается до температуры на входе в установку автотермического рифформинга.

Нагретую предварительно конвертированную газовую смесь подают из пламенного нагревателя 30 по линии 44 в область горелки установки 46 автотермического рифформинга, где ее частично сжигают с подаваемым по линии 48 кислородом, который был получен в установке 50 разделения воздуха и предварительно нагрет в

теплообменнике 52. Горячую горящую газовую смесь доводят до состояния равновесия над неподвижным слоем гранулированного катализатора 54 вторичного риформинга на основе никеля, расположенным ниже зоны сгорания в установке 46 автотермического риформинга. Полученную горячую конвертированную газовую смесь подают из установки 46 автотермического риформинга по линии 56 во внутритрубное пространство из бойлера 58 для поднятия пара, соединенного с паровой емкостью 60. Горячая конвертированная газовая смесь обеспечивает вскипание воды, подаваемой в межтрубное пространство бойлера из паровой емкости 60 по линии 62, и возврат пара из бойлера в паровую емкость 60 по линии 64. Паровая емкость 60, соединенная с бойлером 58, генерирует пар высокого давления, который извлекают из паровой емкости 60, разделяют и используют в процессе. Горячая конвертированная газовая смесь охлаждается по мере прохождения через бойлер 58.

Полученную охлажденную конвертированную газовую смесь подают из внутритрубного пространства бойлера 58 по линии 66 в первый сосуд 68 для конверсии, содержащий неподвижный слой частиц высокотемпературного катализатора конверсии на основе железа. При пропускании газа через этот слой происходит реакция конверсии водяного газа, в результате которой повышается содержание водорода в конвертированном газе, и монооксид углерода преобразуется в диоксид углерода. Частично конвертированный газ подают из первого реактора конверсии по линии 18 в теплообменник 16, где он предварительно нагревает природный газ, а затем в дополнительный теплообменник 70, в котором он охлаждается водой под давлением. Охлажденную частично конвертированную газовую смесь подают из теплообменника 70 по линии 72 во второй сосуд 74 для конверсии, содержащий неподвижный слой катализатора низкотемпературной конверсии в виде частиц на основе меди. Реакция конверсии водяного газа приближается к завершению, когда газ проходит через этот слой. Затем полученную конвертированную газовую смесь, обогащенную водородом, охлаждают в теплообменнике 76, в который по линии 78 в процесс подают охлажденную деминерализованную деаэрированную воду под давлением. Часть воды, извлеченной из теплообменника 76 в линию 80, подают в

теплообменник 70, используемый для охлаждения частично конвертированной газовой смеси. Нагретую воду, извлеченную из теплообменника 70, подают по линии 82 в паровую емкость 60 с целью обеспечения охладителя для конвертированной газовой смеси в бойлере 58.

Охлажденный конвертированный газ, обогащенный водородом, подают из теплообменника 76 по линии 84 в дополнительный теплообменник 86, в котором его дополнительно охлаждают водой. При таком охлаждении температура газовой смеси снижается ниже точки росы таким образом, что вода конденсируется. Охлажденный поток подают из теплообменника 86 в газожидкостный сепаратор 88, в котором конденсат отделяют от конвертированной газовой смеси, обогащенной водородом. Конденсат извлекают из сепаратора 88 по линии 90. В этом варианте осуществления частично обезвоженную конвертированную газовую смесь, обогащенную водородом, извлекают из сепаратора 88 по линии 92 и дополнительно охлаждают при теплообмене с водой в теплообменнике 94. Охлажденный газ подают во второй газожидкостный сепаратор 96 для извлечения дополнительного потока 98 конденсата. Потоки 90 и 98 конденсата объединяют и направляют для обработки воды в виде стока 100.

Обезвоженную конвертированную газовую смесь, обогащенную водородом, подают из сепаратора 96 по линии 102 в установку 104 для удаления CO_2 , например установку извлечения кислого газа, работающую совместно с системой промывки жидкого абсорбента, которая абсорбирует CO_2 и оставшуюся H_2O из газа. Абсорбируемый CO_2 извлекают из насыщенной CO_2 абсорбирующей жидкости в установке 104 путем ее нагревания с помощью пара, подаваемого в установку 104 по линии 106, и снижения давления. Воду, извлеченную с CO_2 , отделяют и подают в систему обработки воды (не показана). Паровой конденсат извлекают из установки 104 для удаления CO_2 по линии 108. Извлеченный CO_2 из установки 104 для удаления CO_2 подают по линии 110 для сжатия и хранения.

Поток неочищенного газообразного водорода извлекают из установки 104 для удаления CO_2 и подают по линии 112 в установку 114 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 114 короткоциклового адсорбции по линии 116. Часть очищенного водорода берут из линии 118 и сжимают с образованием потока 12 рециркулированного водорода. Оставшийся очищенный водород в линии 120 сжимают и подают к месту хранения, генерирования энергии или тепла либо производства или преобразования химических веществ.

Установка 114 короткоциклового адсорбции путем регулирования давления десорбирует оксиды углерода и метан, захваченные в пористом адсорбенте, таким образом генерируя топливный газ. Топливный газ извлекают из установки 114 короткоциклового адсорбции по линии 122. Часть топливного газа в линии 122 поступает в первый пламенный нагреватель 30 по линии 32 в качестве единственного топлива для этого нагревателя. Вторая часть топливного газа в линии 122 поступает в качестве единственного топлива для второго пламенного нагревателя 124 по линии 126.

Второй пламенный нагреватель 124 поднимает пар для процесса путем сжигания топливного газа, подаваемого по линии 126.

Пар высокого давления извлекают из паровой емкости 60 по линии 128. Первую часть, необязательно после снижения давления, подают с линии 128 по линии 130 для нагрева газа, обогащенного кислородом, в теплообменник 52. Конденсат извлекают из теплообменника 52 по линии 132. Вторую часть отбирают из оставшегося пара высокого давления по линиям 134 и 136 во второй пламенный нагреватель 124 для дополнительного нагрева с целью получения перегретого пара, который подают в поток 34 десульфуризированного природного газа по линии 36. Третью часть отбирают из оставшегося пара высокого давления по линии 138 в паровую турбину 140 для генерирования электроэнергии для процесса, например для приведения в действие установки 50 разделения воздуха и/или компрессоров 144, 146 и 148 с электрическим приводом.

Поток горячей воды может быть отобран из предварительно нагретой деминерализованной воды в линии 80, как показано на чертеже, или из предварительно нагретой деминерализованной воды в линии 82 и подан по линии 150 в паровую емкость 152, в которой нагретая вода циркулирует по линиям 154 и 156 через второй пламенный нагреватель 124 для генерирования пара при низком давлении. Пар из паровой емкости 152 извлекают по линии 106 и используют для нагрева абсорбирующей жидкости с CO_2 в установке 104 для удаления CO_2 .

Эффективное использование топливного газа для обеспечения потоков нагретого сырьевого природного газа и пара для процесса обеспечивает минимизацию выбросов CO_2 в ходе осуществления процесса.

Пример 1

Настоящее изобретение дополнительно проиллюстрировано нижеследующим вычисленным примером процесса в соответствии с принципиальной схемой, изображенной на Фиг. 1.

Номер потока		10	12	18	20	32	36	38
Молярный расход	кНм ³ /ч	42,3	0,9	244,6	43,2	9,1	119,0	155,1
Массовый расход	т/ч	32,4	0,1	158,8	32,5	2,1	90,1	122,6
Температура	°C	40	70	454	380	40	450	540
Давление	бар абс.	41,3	43,5	36,6	40,8	1,5	40,8	40,0
Молярная композиция								
Метан	мол. %	92,17	0,00	0,20	90,33	3,13	0,00	25,15
Этан	мол. %	6,32	0,00	0,00	6,19	0,00	0,00	1,72
Пропан	мол. %	0,52	0,00	0,00	0,51	0,00	0,00	0,14
Бутаны	мол. %	0,05	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,01
Пентаны	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Водород	мол. %	0,00	100,00	48,27	1,99	85,97	0,00	0,56
Диоксид углерода	мол. %	0,15	0,00	15,13	0,15	0,82	0,00	0,10
Моноксид углерода	мол. %	0,00	0,00	3,17	0,00	5,09	0,00	0,00
Кислород	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Азот	мол. %	0,19	0,00	0,12	0,19	1,90	0,00	0,06
Аргон	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Вода	мол. %	0,61	0,00	33,10	0,59	2,95	100,00	72,13
Метанол	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00

Аммиак	мол.%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00
--------	-------	------	------	------	------	------	------	------

Номер потока		42	44	48	56	66	72	78
Молярный расход	кНм ³ /ч	162,8	162,8	25,4	244,6	244,6	244,6	199,1
Массовый расход	т/ч	122,6	122,6	36,2	158,8	158,8	158,8	160,0
Температура	°С	470	650	210	1020	360	205	120
Давление	бар абс.	39,8	39,5	40,0	37,5	37,0	35,6	43,0
Молярная композиция								
Метан	мол.%	25,33	25,33	0,00	0,20	0,20	0,20	0,00
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.%	8,02	8,02	0,00	39,76	39,76	48,27	0,00
Диоксид углерода	мол.%	2,42	2,42	0,00	6,70	6,70	15,13	0,00
Моноксид углерода	мол.%	0,05	0,05	0,00	11,61	11,61	3,17	0,00
Кислород	мол.%	0,00	0,00	99,50	0,00	0,00	0,00	0,00
Азот	мол.%	0,05	0,05	0,50	0,09	0,09	0,12	0,00
Аргон	мол.%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Вода	мол.%	64,01	64,01	0,00	41,56	41,56	33,10	100,00
Метанол	мол.%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Аммиак	мол.%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Номер потока		80	82	84	100	102	106	108
Молярный расход	кНм ³ /ч	199,1	183,4	244,6	72,3	172,3	15,6	15,6
Массовый расход	т/ч	160,0	147,4	158,8	58,2	100,6	12,6	12,6
Температура	°С	135	230	212	114	71	157	154
Давление	бар абс.	42,5	42,0	34,6	33,6	33,6	5,8	5,3
Молярная композиция								
Метан	мол.%	0,00	0,00	0,20	0,00	0,29	0,00	0,00
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.%	0,00	0,00	51,08	0,00	72,50	0,00	0,00
Диоксид углерода	мол.%	0,00	0,00	17,95	0,11	25,44	0,00	0,00
Моноксид углерода	мол.%	0,00	0,00	0,33	0,00	0,47	0,00	0,00
Кислород	мол.%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Азот	мол.%	0,00	0,00	0,12	0,00	0,18	0,00	0,00
Аргон	мол.%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Вода	мол.%	100,00	100,00	30,28	99,85	1,11	100,00	100,00
Метанол	мол.%	0,00	0,00	0,02	0,03	0,01	0,00	0,00
Аммиак	мол.%	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00

Номер потока		110	112	116	120	122	126	128
--------------	--	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Молярный расход	кНм ³ /ч	43,7	127,2	111,2	110,3	16,0	6,9	181,8
Массовый расход	т/ч	85,8	13,7	10,0	9,9	3,7	1,6	146,2
Температура	°С	40	50	40	40	40	40	253
Давление	бар абс.	1,5	33,6	33,1	33,1	1,5	1,5	42,0
Молярная композиция								
Метан	мол. %	0,00	0,39	0,00	0,00	3,13	3,13	0,00
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. %	0,00	98,24	100,00	100,00	85,97	85,97	0,00
Диоксид углерода	мол. %	100,00	0,10	0,00	0,00	0,82	0,82	0,00
Монооксид углерода	мол. %	0,00	0,64	0,00	0,00	5,09	5,09	0,00
Кислород	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Азот	мол. %	0,00	0,24	0,00	0,00	1,90	1,90	0,00
Аргон	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Вода	мол. %	0,00	0,37	0,00	0,00	2,95	2,95	100,00
Метанол	мол. %	0,00	0,01	0,00	0,00	0,10	0,10	0,00
Аммиак	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,00

Номер потока		130	132	138	142	150
Молярный расход	кНм ³ /ч	4,6	4,6	65,2	65,2	15,6
Массовый расход	т/ч	3,7	3,7	52,4	52,4	12,6
Температура	°С	253	253	253	69	135
Давление	бар абс.	42,0	41,5	42,0	0,3	42,5
Молярная композиция						
Метан	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Этан	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пропан	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Бутаны	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пентаны	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Водород	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Диоксид углерода	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Монооксид углерода	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Кислород	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Азот	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Аргон	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Вода	мол. %	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Метанол	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Аммиак	мол. %	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

В установке согласно этой принципиальной схеме возможен захват 95% CO₂ при соотношении пара к углероду 2,5 : 1.

Пример 2

Настоящее изобретение дополнительно проиллюстрировано нижеследующим вычисленным примером процесса в соответствии с принципиальной схемой, изображенной на Фиг. 1, со следующими изменениями:

- a) рабочее давление при работе установки риформинга снижено до 26 бар изб.;
- b) соотношение пара к углероду в газовой смеси, которая содержит природный газ и пар, подаваемые в установку предриформинга 40, составляет 0,95 : 1;
- c) кислород добавляют в установку автотермического риформинга для достижения на выходе температуры 1065 °С;
- d) пар, поднятый в бойлере 58 для поднятия пара, добавляют к охлажденному конвертированному газу 66 таким образом, чтобы при подаче на вход высокотемпературной конверсии водяного газа соотношение пара к сухому газу составляло 0,72 : 1;
- e) газообразный продукт из реактора 68 высокотемпературной конверсии водяного газа охлаждают таким образом, чтобы сырьевой газ в реакторе 74 низкотемпературной конверсии водяного газа имел температуру на входе 190 °С; и
- f) остаток, образующийся в ходе работы пламенных нагревателей, а именно двух пламенных нагревателей 30 и 124, корректируют для обеспечения распределения дополнительного количества технологического пара как до, так и после работы установки риформинга.

В установке согласно принципиальной схеме в этой конфигурации также возможен захват 95% CO₂ при соотношении пара к углероду 0,95 : 1, благодаря чему снижается потребность в нагреве и расходе кислорода в установке автотермического риформинга.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Процесс производства водорода, включающий следующие этапы:
 - (i) подвергание газовой смеси, содержащей углеводород и пар и имеющей соотношение пара к углероду по меньшей мере 0,9 : 1, адиабатическому предрифформингу в установке предрифформинга 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 с получением обезвоженного конвертированного газа, обогащенного водородом,
 - (iv) подача 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 из установки для удаления диоксида углерода в установку очистки для обеспечения очищенного газообразного водорода и топливного газа,
причем топливный газ подают 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 десульфуруют.
4. Процесс по любому из пп. 1–3, в котором соотношение пара к углероду находится

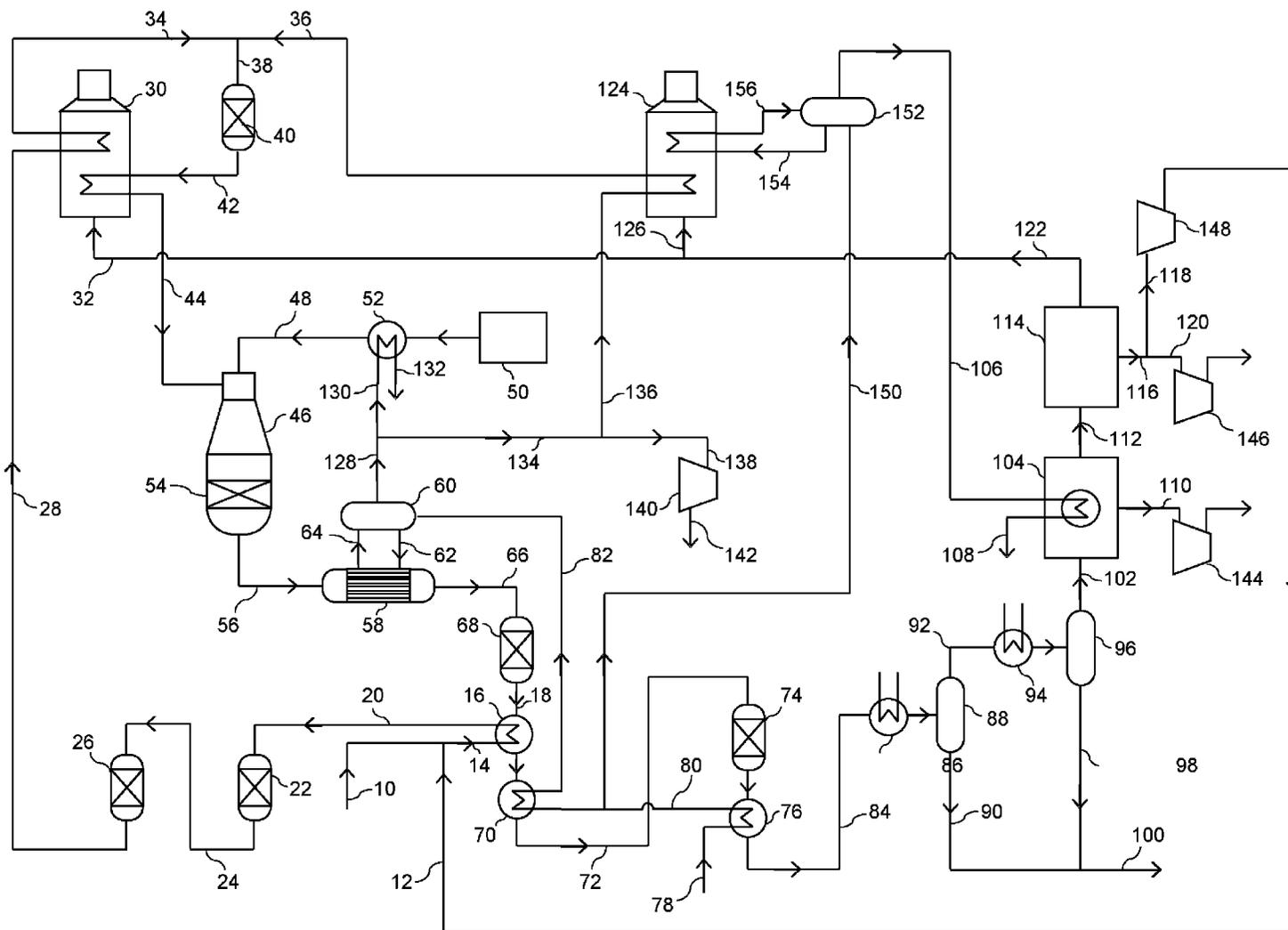
в диапазоне от 0,9 : 1 до 3,5 : 1.

5. Процесс по любому из пп. 1–4, в котором соотношение пара к углероду находится в диапазоне от 0,9 : 1 до менее 2,4 : 1, и при этом процесс включает добавление пара к конвертированной газовой смеси.
6. Процесс по любому из пп. 1–5, в котором газовая смесь, содержащая углеводород и пар, образована путем смешивания углеводорода с паром, сгенерированным в одном или более пламенных нагревателях, и/или путем охлаждения конвертированной газовой смеси водой.
7. Процесс по любому из пп. 1–6, в котором газ, обогащенный кислородом, содержит по меньшей мере 90 об.% O₂, предпочтительно по меньшей мере 95 об.% O₂, более предпочтительно по меньшей мере 98 об.% O₂.
8. Процесс по любому из пп. 1–7, в котором газ, обогащенный кислородом, нагревают перед подачей в установку автотермического риформинга при теплообмене с паром, сгенерированным при охлаждении конвертированного газа.
9. Процесс по любому из пп. 1–8, в котором этап конверсии водяного газа включает этап высокотемпературной конверсии и последующий этап низкотемпературной конверсии.
10. Процесс по п. 9, в котором углеводород нагревают при теплообмене с конвертированным потоком газа, извлеченным на этапе высокотемпературной конверсии.
11. Процесс по любому из пп. 1–10, в котором пар, сгенерированный в одном или более пламенных нагревателях, используют для генерирования электроэнергии для процесса.
12. Процесс по любому из пп. 1–11, в котором перед этапом удаления диоксида углерода осуществляют по меньшей мере два этапа охлаждения и разделения технологического конденсата.

13. Процесс по любому из пп. 1–12, в котором этап удаления диоксида углерода выполняют с использованием физической системы промывки или реакционной системы промывки, предпочтительно реакционной системы промывки, в частности аминовой системы промывки.
14. Процесс по любому из пп. 1–13, в котором один или более потоков в установке для удаления диоксида углерода нагревают при теплообмене с паром, сгенерированным в одном или более пламенных нагревателях.
15. Процесс по любому из пп. 1–14, в котором установка очистки представляет собой установку короткоцикловой адсорбции или установку адсорбции при переменной температуре, предпочтительно установку короткоцикловой адсорбции.
16. Процесс по любому из пп. 1–15, в котором каждый из диоксида углерода, извлеченного из установки для удаления диоксида углерода, и очищенного газообразного водорода, извлеченного из установки очистки, подвергают сжатию в компрессорах с электрическим приводом.
17. Процесс по любому из пп. 1–16, в котором часть неочищенного водорода или очищенного водорода подают в углеводород.
18. Процесс по любому из пп. 1–17, в котором к топливному газу, подаваемому в один или более пламенных нагревателей, добавляют дополнительное топливо, и количество дополнительного топлива составляет менее 5 об.%, предпочтительно менее 3 об.%, более предпочтительно менее 2% всего подводимого топлива.
19. Процесс по любому из пп. 1–18, в котором применяют один пламенный нагреватель, в который по меньшей мере частично подают топливный газ, извлеченный из установки очистки, и один пламенный нагреватель используют для нагрева углеводорода, конвертированного газа, извлеченного на этапе предрифформинга перед этапом автотермического риформинга, и воду для генерирования по меньшей мере части пара для процесса.
20. Процесс по любому из пп. 1–18, в котором применяют два пламенных

нагревателя, в которые по меньшей мере частично подают топливный газ, извлеченный из установки очистки; причем первый пламенный нагреватель нагревает поток углеводородного сырья и поток конвертированного газа, извлеченный на этапе предрифформинга перед этапом автотермического риформинга, а второй пламенный нагреватель функционирует в качестве бойлера для генерирования пара для процесса.

21. Процесс по п. 20, в котором от 10–90 об.% до 90–10 об.%, соответственно, предпочтительно 60–80 об.% топливного газа, разделяемо подаваемого в первый и второй пламенные нагреватели, подают в первый пламенный нагреватель и 40–20 об.% подают во второй пламенный нагреватель.
22. Процесс по п. 20 или 21, в котором часть пара, сгенерированного во втором пламенном нагревателе, используют для нагрева абсорбирующей жидкости с CO_2 в установке для отделения диоксида углерода.
23. Процесс по любому из пп. 20–22, в котором пар, сгенерированный во втором пламенном нагревателе, применяют для перегрева пара, извлеченного из паровой емкости, соединенной с котлом-утилизатором, нагреваемым конвертированным газом.
24. Процесс по п. 23, в котором котел-утилизатор также используют для генерирования пара, используемого для предварительного нагрева газа, обогащенного кислородом.
25. Процесс по п. 23 или 24, в котором часть пара из котла-утилизатора подают в расширитель пара для генерирования энергии.
26. Процесс по любому из пп. 23–25, в котором, когда соотношение пара к углероду ниже 2,4 : 1, в конвертированный газ добавляют часть пара из котла-утилизатора.
27. Процесс по любому из пп. 1–26, в котором поток чистого водорода используют ниже по потоку для процесса питания, процесса нагревания, ниже по потоку для процесса химического синтеза или используют для обновления углеводородов.



Фиг. 1