

Цей винахід відноситься до способів перетворення вуглеводнів на водень за мінімізації утворення та викидів діоксиду вуглецю.

Способи отримання водню є добре відомими й зазвичай включають паровий риформінг метану в поєднанні з конверсією водяного газу й видаленням діоксиду вуглецю (CO_2). Ці способи забезпечують утворення значних об'ємів діоксиду вуглецю в димових газах під тиском, непридатним для ефективного уловлювання CO_2 . Існує потреба в способах отримання водню, за яких утворюються нижчі рівні викиду діоксиду вуглецю й забезпечується більш ефективне уловлювання CO_2 .

Спосіб отримання низьковуглецевого водню описаний у статті, опублікованій у журналі [The Chemical Engineer (15 березня 2019 р.) під назвою Clean Hydrogen. Part 1: Hydrogen from Natural Gas through Cost Effective CO_2 Capture]. Спосіб, описаний у статті, включав стадії десульфурзації, насичення, риформінгу в устаткованні риформінгу з газовим обігрівом і устаткованні автотермічного риформінгу з подачею кисню, ізотермічної температурної конверсії, охолодження, видалення конденсату й адсорбції зі змінним тиском (PSA). Для способу отримання низьковуглецевого водню відсоток уловлюваного CO_2 становив 95,4 %.

Ми розробили покращений спосіб, де відсоток уловлюваного CO_2 може становити приблизно 97 % або вище.

Відповідно у цьому винаході пропонується спосіб отримання водню, який включає стадії:

(i) піддавання газової суміші, що містить вуглеводень і пару і має співвідношення пари до вуглецю щонайменше 2,6: 1, паровому риформінгу в устаткованні риформінгу з газовим обігрівом з подальшим автотермічним риформінгом за умов використання газу, збагаченого киснем, в устаткованні автотермічного риформінгу з метою отримання конвертованої газової суміші,

(ii) підвищення вмісту водню в конвертованій газовій суміші шляхом її піддавання одній або більше стадіям конверсії водяного газу в устаткованні для конверсії водяного газу з метою отримання конвертованого газу, збагаченого воднем,

(iii) охолодження конвертованого газу, збагаченого воднем, і відділення від нього конденсованої води,

(iv) пропускання отриманого зневодненого конвертованого газу, збагаченого воднем, до устаткування для відділення діоксиду вуглецю з метою отримання потоку газу діоксиду вуглецю й потоку неочищеного газоподібного водню, і

(v) пропускання потоку неочищеного газоподібного водню до очисного устаткування з метою отримання очищеного газоподібного водню та паливного газу,

де паливний газ подають як єдине паливо до одного або більше полум'яних нагрівачів, які використовують для нагрівання одного або більше технологічних потоків у процесі.

Використовуючи устаткування риформінгу з газовим обігрівом, з'єднане послідовно з устаткуванням автотермічного риформінгу, і, працюючи за обраним співвідношенням пари до вуглецю, можна використовувати паливний газ як єдине паливо для одного або більше полум'яних нагрівачів і у такий спосіб мінімізувати викиди CO_2 із процесу. Також можливі додаткові підвищення ефективності, що тим самим дозволяє вловлювати 97 % або більше CO_2 із процесу.

Газова суміш може містити будь-який газоподібний або низькокиплячий вуглеводень, такий як природний газ, супутній газ, зріджений природний газ, нафтовий дистилят, дизельне паливо, нафта або їхні суміші, або вуглеводневмісні відхідні гази хімічних процесів, такі як відхідний газ нафтопереробного підприємства або попередньо конвертований газ. Газова суміш переважно містить метан, супутній газ або природний газ, що містить значну частку, наприклад, більше 50 % об./об. метану. Особливо переважним є природний газ. Стиснення вуглеводню може відбуватися за тиску в діапазоні 10-100 абс. бар. Тиск вуглеводню може забезпечити ефективне регулювання тиску протягом усього процесу. Робочий тиск переважно знаходиться в діапазоні 15-50 абс. бар, більш переважно - 25-50 абс. бар, оскільки це забезпечує покращену ефективність процесу.

Якщо вуглеводень містить сполуки сірки, до або переважно після стиснення його можна піддати десульфурзації, що включає гідродесульфурізацію з використанням каталізаторів CoMo або NiMo й абсорбцію сірководню з використанням придатного адсорбенту сірководню, наприклад, адсорбенту оксиду цинку. Для додаткового захисту каталізатора парового риформінгу після адсорбенту сірководню може бути ефективно використаний адсорбент надвисокого очищення. Придатні адсорбенти надвисокого очищення можуть містити матеріали з оксиду міді-цинку / оксиду алюмінію. Щоб полегшити гідродесульфурізацію й/або зменшити ризик відкладення вуглецю в процесі риформінгу, до стисненого вуглеводню переважно додають водень. Кількість водню в отриманому потоці змішаного газу може знаходитися в діапазоні 1-20 об. %, але переважно в діапазоні 1-10 об. %, більш переважно в діапазоні 1-5 об. % у перерахунку на сухий газ. У переважному варіанті здійснення частина потоку неочищеного або очищеного газоподібного водню може бути змішана зі стисненим вуглеводнем. Водень можна поєднувати з вуглеводнем до й/або після будь-якої стадії гідродесульфурізації.

Якщо вуглеводень містить інші домішки, такі як домішки хлоридів або важких металів, останні можуть бути видалені перед риформінгом, до або після будь-якої десульфурізації за використання

звичайних адсорбентів. Адсорбенти, придатні для видалення хлоридів, є відомими й включають лужні матеріали оксиду алюмінію. Адсорбенти для важких металів, таких як ртуть або миш'як, є так само відомими й включають матеріали сульфіді міді.

Вуглеводень може бути попередньо нагрітим. Його попереднє нагрівання є зручним після стиснення та перед десульфурацією. У цьому способі пропонуються різні джерела гарячого газу, які можна використовувати з цією метою. Однак у переважному варіанті здійснення вуглеводень нагрівають, пропускаючи його через полум'яний нагрівач, який щонайменше частково працює на паливному газі.

Вуглеводень змішують із парою. Уведення пари можна здійснювати шляхом безпосереднього впорскування пари й/або насичення вуглеводню під час контакту з парою від нагрітої води. У переважному варіанті здійснення вуглеводень насичують у сатураторі, до якого подають гарячу воду з утворенням насиченої газової суміші. Вода переважно містить один або більше потоків конденсату, вилучених із конвертованого газу, збагаченого воднем, води, вилученої з нижньої частини сатуратора, та іншого конденсату, отриманого в процесі. Уміст пари в насиченій газовій суміші можна, за бажанням, збільшити прямим додаванням пари. Кількість уведеної пари є достатньою для отримання співвідношення пари до вуглецю на впускному отворі до устаткування риформінгу щонайменше 2,6:1, тобто щонайменше 2,6 моль пари на грам атома вуглецю вуглеводню в газовій суміші. Завдяки ефективному використанню енергії в процесі співвідношення пари та вуглецю може бути високим, що максимізує процес отримання водню. Співвідношення пари до вуглецю може ефективно досягати приблизно 3,5:1. Переважно, щоб відношення пари до вуглецю знаходилося в діапазоні від 2,8:1 до 3,5:1, зокрема від 2,9:1 до 3,2:1 або від 3,2:1 до 3,5:1, оскільки це забезпечує оптимальний баланс отримання водню й ефективності для мінімізації викидів CO_2 .

Газову суміш, що містить вуглеводень і пару, бажано попередньо нагріти перед риформінгом. У переважному варіанті здійснення газову суміш нагрівають, пропускаючи її через полум'яний нагрівач, що живиться щонайменше частково паливним газом, зокрема через той самий полум'яний нагрівач, який використовують для попереднього нагрівання вуглеводню. Бажано нагрівати змішаний потік до 400-500 °C, переважно 420-460 °C.

Хоча це зазвичай не є необхідним для легкої газоподібної вуглеводневої сировини, де вуглеводнева сировина містить вищі вуглеводні, у деяких випадках може бути переважним включати етап адіабатичного предриформінгу вище за потоком від устаткування риформінгу з газовим обігрівом. У цих випадках газову суміш, що містить вуглеводень і пару, спочатку піддають стадії адіабатичного парового риформінгу в резервуарі устаткування предриформінгу. У такому процесі газову суміш, що містить вуглеводень і пару, зазвичай адіабатично пропускають за температури на впускному отворі в діапазоні 400-650 °C через шар каталізатора парового риформінгу, причому зазвичай каталізатор парового риформінгу має високий вміст нікелю, наприклад, понад 40 % за масою. Під час такої стадії адіабатичного предриформінгу будь-які вуглеводні, вищі за метан, реагують із парою з утворенням суміші метану, оксидів вуглецю й водню. Використання такої стадії адіабатичного парового риформінгу, загальноприйнятно названої предриформінгом, може бути бажаним для забезпечення того, щоб сировина для устаткування риформінгу з газовим обігрівом не містила вуглеводнів вище метану, а також містила деяку кількість водню.

Газову суміш, що містить вуглеводень і пару, піддають паровому риформінгу в устаткованні риформінгу з газовим обігрівом, і автотермічному риформінгу в устаткованні автотермічного риформінгу. Устаткування риформінгу з газовим обігрівом і устаткування автотермічного риформінгу працюють послідовно.

В одному типі устаткування риформінгу з газовим обігрівом каталізатор розташовують у трубах, що проходять між парою трубних решіток крізь зону теплообміну. Реагенти подають до зони над верхньою трубною решіткою й пропускають крізь труби до зони під нижньою трубною решіткою. Теплоносій пропускають крізь зону між двома трубними решітками. Опис устаткування риформінгу з газовим обігрівом цього типу наведено в [GB1578 270 і WO97/05 947]. Іншим типом устаткування риформінгу з газовим обігрівом, який можна використовувати, є двотрубне устаткування риформінгу з газовим обігрівом, як описано в [US4910228], де кожна із труб устаткування риформінгу містить зовнішню трубу, що має закритий кінець, і внутрішню трубу, розташовану концентрично всередині зовнішньої труби й сполучену з кільцевим простором між внутрішньою і зовнішньою трубами на закритому кінці зовнішньої труби з каталізатором парового риформінгу, розташованим у вказаному кільцевому просторі. Зовнішню поверхню зовнішніх труб нагрівають автотермічно конвертованим газом. Суміш реагентів подають до кінця зовнішніх труб, віддаленого від вказаного закритого кінця, так що суміш проходить крізь указаний кільцевий простір і піддається паровому риформінгу, і потім проходить крізь внутрішню трубу.

Стиснуту, попередньо нагріту газову суміш, що містить вуглеводень і пару, пропускають крізь заповнені каталізатором труби в устаткованні риформінгу з газовим обігрівом. Під час проходження крізь каталізатор риформінгу відбувається ендотермічна реакція парового риформінгу, при цьому тепло, необхідне для реакції, надходить від автотермічно конвертованого газу, що протікає повз

зовнішню поверхню труб. Каталізатор парового риформінгу, що використовують в устаткованні риформінгу з газовим обігрівом, може містити нікель, нанесений на дисперсний вогнетривкий носій, такий як кільця або перфорований осад алюмінату кальцію, алюмінату магнію, оксиду алюмінію, діоксиду титану, оксиду цирконію тощо. Альтернативно можна використовувати комбінацію нікелю й дорогоцінного металу, такого як рутеній. Замість або на додаток до дисперсного каталізатора парового риформінгу, каталізатор парового риформінгу може містити один або більше структурованих блоків каталізатора, які можуть мати форму металевих чи керамічних суцільних або складчастих металевих структур, на які нанесено шар нікелю й/або каталізатору парового риформінгу з дорогоцінного металу. Опис таких структурованих каталізаторів наведено, наприклад, у [WO2012/103432 A1 і WO2013151885 (A1)].

Температура автотермічно конвертованого газу, який використовують для нагрівання устаткування риформінгу з газовим обігрівом, переважно достатня для того, щоб газ, який піддається паровому риформінгу, залишав труби каталізатора за температури в діапазоні 600-850 °C, переважно 650-750 °C, більш переважно 680-720 °C.

У цьому винаході конвертований парою газ, який містить метан, водень, пару й оксиди вуглецю, подають переважно без будь-якого розведення або теплообміну безпосередньо до устаткування автотермічного риформінгу, де він піддається автотермічному риформінгу, який також називають вторинним риформінгом. Отже, паровий риформінг в устаткованні риформінгу з газовим обігрівом можна називати первинним риформінгом.

Устаткування автотермічного риформінгу може містити пальник, розташований у верхній частині устаткування риформінгу, до якого подають конвертований парою газ і газ, збагачений киснем, зону згоряння під пальником, через яку поширюється полум'я, і нерухомий шар дисперсного каталізатора парового риформінгу, розташований нижче зони згоряння. Тому за автотермічного риформінгу тепло для ендотермічних реакцій парового риформінгу забезпечується за рахунок згоряння частини вуглеводню в сировинному газі. Конвертований парою газ зазвичай подають до верхньої частини устаткування риформінгу, і газ, збагачений киснем, подають до пальника, при цьому змішування й згоряння відбуваються нижче за потоком від пальника, утворюючи нагріту газову суміш, склад якої доводять до рівноваги під час її проходження крізь каталізатор парового риформінгу. Каталізатор автотермічного парового риформінгу може містити нікель, нанесений на вогнетривкий носій, такий як кільця або осад алюмінату кальцію, алюмінату магнію, оксиду алюмінію, діоксиду титану, оксиду цирконію тощо. У переважному варіанті здійснення каталізатор автотермічного парового риформінгу містить шар каталізатора, що містить Ni і/або Ru на діоксиді цирконію, поверх шару Ni на каталізаторі на основі оксиду алюмінію для зменшення випарного перенесення носія каталізатора, яке здатне призвести до погіршення ефективності устаткування автотермічного риформінгу.

Газ, збагачений киснем, може містити щонайменше 50 об. % O₂ і може являти собою збагачену киснем повітряну суміш. Однак, у цьому винаході газ, збагачений киснем, переважно містить щонайменше 90 об. % O₂, більш переважно щонайменше 95 об. % O₂, найбільш переважно щонайменше 98 об. % O₂ або щонайменше 99 об. % O₂, наприклад, являє собою потік чистого кисню, який можна отримати за використання устаткування вакуумної адсорбції під тиском (VPSA) або устаткування розподілу повітря (ASU). Устаткування для розподілу повітря може мати електричний привід, і для його живлення бажано використовувати відновлювану електроенергію, щоб додаткового підвищити ефективність технологічного процесу й мінімізувати викиди CO₂.

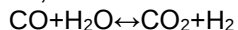
Кількість доданого газу, збагаченого киснем, переважно є такою, щоб на 100 моль вуглецю у вуглеводні, що подається до технологічного процесу, додавалося від 40 до 60 моль кисню. Переважно кількість доданого кисню є такою, щоб конвертований газ залишав каталізатор устаткування автотермічного риформінгу за температури в діапазоні 800-1100 °C, більш переважно 900-1100 °C, найбільш переважно 970-1070 °C. У переважному варіанті здійснення до газу, збагаченого киснем, можуть додавати незначне продування парою для захисту від зворотного потоку у випадку зупинки устаткування.

Конвертований газ, вироблений в устаткованні автотермічного риформінгу, використовують для забезпечення тепла, необхідного для первинної стадії парового риформінгу, використовуючи його як гарячий газ, що протікає повз труби в устаткованні риформінгу з газовим обігрівом. Під час цього теплообміну конвертований газ охолоджується за рахунок передачі тепла газу, що зазнає парового риформінгу. Переважно конвертований газ охолоджується на кілька сотень градусів за Цельсієм, але він залишатиме устаткування риформінгу з газовим обігрівом за температури, дещо вищої за температуру, за якої газова суміш, що містить суміш вуглеводнів і пари, подається до устаткування риформінгу з газовим обігрівом. Переважно конвертований газ залишає устаткування риформінгу з газовим обігрівом за температури в діапазоні 450-650 °C, більш переважно 450-580 °C.

Після виходу з устаткування риформінгу з газовим обігрівом конвертований газ додатково охолоджують під час однієї або більше стадій теплообміну. Тепло, отримане під час цього охолодження, можна використовувати для попереднього нагрівання реагентів і/або для нагрівання води, яку використовують для отримання пари, задіяної на стадії парового риформінгу. Як описано

далі в цьому документі, вилучене тепло можна додатково або альтернативно використовувати на стадії відділення діоксиду вуглецю. У переважному варіанті здійснення конвертовану газову суміш, що виходить з позатрубної зони устаткування риформінгу з газовим обігрівом, використовують для нагрівання води, що подається до сатуратора.

Конвертований газ містить водень, монооксид вуглецю, діоксид вуглецю, пару й невелику кількість метану, що не прореагував, а також може містити невеликі кількості інертних газів, таких як азот і аргон. Переважно вміст водню в конвертованому газі знаходиться в діапазоні 30-45 об. %, і вміст монооксиду вуглецю в діапазоні 5-15 об. %. У цьому винаході вміст водню в частково охолодженій конвертованій газовій суміші збільшують, піддаючи її одному або більше етапам конверсії водяного газу, таким чином отримуючи конвертований газ, збагачений воднем, і одночасно перетворюючи монооксид вуглецю на конвертованому газі на діоксид вуглецю. Реакцію можна зобразити наступним чином;



Оскільки паровий риформінг виконують із надлишком пари, зазвичай немає необхідності в додаванні пари до конвертованої газової суміші, вилученої з устаткування автотермічного риформінгу, щоб забезпечити наявність достатньої кількості пари для реакції конверсії водяного газу. Однак за бажанням можна додавати додаткову пару.

Частково охолоджений конвертований газ може бути підданий в устаткуванні для конверсії водяного газу одному або більше етапам конверсії водяного газу для утворення потоку конвертованого газу, збагаченого воднем, або потоку "конвертованого" газу. Один або більше етапів конверсії водяного газу можуть включати етапи високотемпературної конверсії, середньотемпературної конверсії, ізотермічної конверсії й низькотемпературної конверсії.

Високотемпературна конверсія здійснюється адіабатично в ємності для конверсії за температури на впускному отворі в діапазоні 300-400 °C, переважно 320-360 °C, над шаром каталізатора з відновленим залізом, такого як магнетит, промотований хромом. В альтернативному варіанті можна використовувати промотований цинк-алюмінатний каталізатор.

Етапи середньотемпературної конверсії й низькотемпературної конверсії можуть бути виконані за використання ємностей для конверсії, що містять нанесені мідні каталізатори, зокрема композиції мідь / оксид цинку / оксид алюмінію. За низькотемпературної конверсії газ, що містить монооксид вуглецю (переважно ≤6 об. % CO в перерахунку на суху речовину) і пару (за молярного співвідношення пари до загального сухого газу в діапазоні від 0,3 до 1,5), можна пропускати над каталізатором у адіабатичному нерухомому шарі за температури на впускному отворі в діапазоні від 200 до 300 °C. Уміст монооксиду вуглецю на впускному отворі може становити в діапазоні від 0,1 до 1,5 %, зокрема нижче 0,5 об. % у перерахунку на суху речовину за умови додавання додаткової пари. Альтернативно за середньотемпературної конверсії газ, що містить монооксид вуглецю й пару, можна подавати до каталізатора за температури на впускному отворі у діапазоні від 200 до 240 °C, хоча температура на впускному отворі може досягати 280 °C. При цьому температура на впускному отворі може дорівнювати до 300 °C, але може досягати 360 °C.

У той час як може бути використаний один або більше етапів адіабатичної конверсії водяного газу, наприклад, етап високотемпературної конверсії з подальшим необов'язковим етапом низькотемпературної конверсії, частково охолоджений конвертований газ переважно піддають етапу ізотермічної конверсії водяного газу в охолоджену резервуарі конверсії з подальшим необов'язковим одним або більше етапами адіабатичної середньо- чи низькотемпературної конверсії водяного газу в неохолоджених резервуарах, як описано вище. Використання етапу ізотермічної конверсії, тобто з теплообміном у конвертері, який відбувається таким чином, що екзотермічна реакція в шарі каталізатора проходить у контакті з теплообмінними поверхнями, які відводять тепло, дає можливість дуже ефективно використовувати потік конвертованого газу. Оскільки для опису охолодженого конвертера використовується термін "ізотермічний", можливе невелике підвищення температури газу між впускним і впускним отворами таким чином, що температура потоку конвертованого газу, збагаченого воднем, на виході ізотермічного конвертера може становити на 1-25 градусів Цельсія вище температури на впускному отворі. В якості охолоджувача можна доречно використовувати воду під тиском таким чином, щоб відбувалося часткове або повне кипіння. Вода може знаходитися в трубах, оточених каталізатором, або навпаки. Отриману пару можна використовувати, наприклад, для приводу турбіни з метою отримання електричної енергії або для подачі технологічної пари до процесу. У переважному варіанті здійснення пари, отриману на етапі ізотермічної конверсії, використовують для додаткового додавання пари до газової суміші, що містить вуглеводень і пару, вище за потоком від устаткування риформінгу з газовим обігрівом. Це дозволяє покращити ефективність процесу та за низьких витрат досягти відносно високого співвідношення пари до вуглецю.

Додавання етапу адіабатичної середньо- чи низькотемпературної конверсії нижче за потоком від етапу ізотермічної конверсії дає можливість підвищити ефективність уловлювання CO₂ з процесу до 98 % або вище. Однак ми виявили, що відмінну ефективність може забезпечити єдиний ізотермічний

конвертер.

Після одного або більше етапів конверсії конвертований газ, збагачений воднем, охолоджують до температури нижче за точку роси таким чином, що пара конденсується. Потім рідкий водяний конденсат може бути відокремлений за допомогою одного або більше газорідних сепараторів, між якими можуть знаходитися один або більше додаткових етапів охолодження. Можна використовувати будь-який охолоджувач. Переважно охолодження потоку конвертованого газу, збагаченого воднем, спочатку здійснюють шляхом теплообміну з технологічним конденсатом. У результаті утворюється потік нагрітої води, який можна використовувати для подачі частини або всієї пари, необхідної для риформінгу. Таким чином, в одному варіанті здійснення конденсат, вилучений із конвертованого газу, збагаченого воднем, використовують для забезпечення щонайменше частини пари для газової суміші, яку подають на стадію парового риформінгу до устаткування риформінгу з газовим обігрівом. Оскільки конденсат може містити аміак, метанол, ціанистий водень і CO_2 , повернення конденсату з утворенням пари є корисним способом повернення водню й вуглецю до процесу.

Бажаним є проведення одного або більше додаткових етапів охолодження. Охолодження можна здійснювати шляхом теплообміну на одному або більше етапах за використання демінералізованої води, повітря або їхньої комбінації. У переважному варіанті здійснення охолодження виконують шляхом теплообміну з однією або більше рідинами в устаткуванні для відділення CO_2 . В особливо переважному варіанті здійснення потік конвертованого газу, збагаченого воднем, охолоджують шляхом теплообміну з конденсатом з наступним охолодженням рідиною ребойлера CO_2 . Потім охолоджений конвертований газ може бути поданий до першого газорідного сепаратора, причому відділений газ додатково охолоджують водою й/або повітрям і подають до другого сепаратора перед додатковим охолодженням водою й/або повітрям і подачею до третього сепаратора. Переважними є два або три етапи відділення конденсату. Частину або весь конденсат можна використовувати для отримання пари для парового риформінгу. Будь-який конденсат, не використаний для отримання пари, можна спрямувати на очищення води, зокрема, стічних вод.

Зазвичай потік конвертованого газу, збагаченого воднем, містить від 10 до 30 об. % діоксиду вуглецю (в перерахунку на суху речовину). У цьому винаході після відділення конденсованої води діоксид вуглецю відокремлюють від отриманого потоку зневодненого конвертованого газу, збагаченого воднем.

Етап відділення діоксиду вуглецю може бути виконаний за використання системи фізичного промивання або системи реактивного промивання, переважно системи реактивного промивання, зокрема, системи промивання аміном. Діоксид вуглецю може бути відділений за допомогою процесу вилучення кислотного газу (AGR). У процесі вилучення кислотного газу потік зневодненого конвертованого газу, збагаченого воднем (тобто зневоднений конвертований газ) контактує з потоком придатної абсорбувальної рідини, такої як розчин аміну, зокрема метилдіетаноламіну (MDEA), таким чином, що діоксид вуглецю абсорбується рідиною з утворенням насиченої абсорбувальної рідини й потоку газу, що має знижений уміст діоксиду вуглецю. Насичену абсорбувальну рідину потім регенерують шляхом нагрівання й/або зниження тиску для десорбції діоксиду вуглецю й отримання регенованої абсорбувальної рідини, яку потім повертають до етапу абсорбції діоксиду вуглецю. В альтернативному варіанті для уловлювання діоксиду вуглецю можна використовувати метанол або гліколь подібним чином, як і амін. У переважному варіанті здійснення щонайменше частина цього нагрівання відбувається під час теплообміну з потоком конвертованого газу, збагаченого воднем. Якщо стадію відділення діоксиду вуглецю виконують як єдиний процес під тиском, тобто по суті однаковий тиск використовують на стадіях абсорбції та регенерації, знадобиться лише невелике повторне стиснення рециркульованого діоксиду вуглецю.

Відновлений, наприклад за допомогою процесу вилучення кислотного газу, діоксид вуглецю може бути стиснений і використаний для виробництва хімічних речовин або відправлений на зберігання чи секвестрацію, або використаний у технологічних процесах підвищеного нафтовидобутку (EOR). Стиснення може бути здійснено за допомогою компресора з електричним приводом, живлення якого виконують від джерел відновлюваної електроенергії. У випадках, коли CO_2 необхідно стискати для зберігання, транспортування або використання в технологічних процесах EOR, або перетворення на інші хімічні продукти, CO_2 можна висушити для запобігання конденсації рідкої води, присутньої в слідових кількостях. Наприклад, CO_2 можна висушити до точки роси $\leq -10^\circ\text{C}$, пропускаючи його через шар відповідного осушувача, такого як цеоліт, або піддаючи його контакту з гліколем в устаткуванні для осушення гліколем.

Після відділення діоксиду вуглецю цей спосіб забезпечує потік неочищеного газоподібного водню. Потік неочищеного водню може містити 90-99 об. % водню, переважно 95-99 об. % водню з рештою, що містить метан, монооксид вуглецю, діоксид вуглецю й інертні гази. Уміст метану може знаходитися в діапазоні 0,25-1,5 об. %, переважно 0,25-0,5 об. %. Уміст монооксиду вуглецю може знаходитися в діапазоні 0,5-2,5 об. %, переважно 0,5-1,0 об. %. Уміст діоксиду вуглецю може знаходитися в діапазоні 0,01-0,5 об. %, переважно 0,01-0,1 об. %. Оскільки цей потік газоподібного водню може бути достатньо чистим для багатьох галузей застосування, у цьому винаході потік неочищеного газоподібного водню

спрямовують до очисного устаткування для отримання очищеного газоподібного водню й паливного газу таким чином, щоб паливний газ можна було використовувати в технологічному процесі в якості альтернативи зовнішнім джерелам палива, щоб мінімізувати викиди CO₂ з процесу.

Очисне устаткування може належним чином містити мембранну систему, систему адсорбції при коливанні температури або систему адсорбції зі змінним тиском. Такі системи є комерційно доступними. Очисне устаткування переважно являє собою устаткування адсорбції зі змінним тиском (PSA). Такі устаткування містять пористі адсорбційні матеріали, що здатні регенерувати, які вибірково вловлюють газ, відмінні від водню, а отже очищують їх. Очисне устаткування забезпечує потік чистого водню, переважно з чистотою понад 99,5 об. %, більш переважно понад 99,9 об. %, який можна стискати й використовувати в подальшому енергетичному або нагрівальному процесі, наприклад, в якості палива газової турбіни (ГТ) або шляхом упрскування в побутову або промислову мережеву систему газопроводу. Чистий водень також можна використовувати в подальшому процесі хімічного синтезу. Отже потік чистого водню можна використовувати для отримання аміаку шляхом реакції з азотом в устаткуванні для синтезу аміаку. В альтернативному варіанті чистий водень можна використовувати з газом, що містить діоксид вуглецю, для виробництва метанолу в устаткуванні для виробництва метанолу. В альтернативному варіанті чистий водень можна використовувати з газом, що містить монооксид вуглецю, для синтезу вуглеводнів у технологічному устаткуванні Фішера - Тропша. Можна використовувати будь-яку відому технологію виробництва аміаку, метанолу чи синтезу Фішера - Тропша. В альтернативному варіанті водень можна використовувати для підвищення якості вуглеводнів, наприклад, шляхом гідроочищення або гідрокрекінгу вуглеводнів на нафтопереробному підприємстві або в будь-якому іншому технологічному процесі, де можна використовувати чистий водень. Стиснення також можна здійснювати за використання компресора з електричним приводом, живлення якого виконують від джерел відновлюваної електроенергії.

Частина неочищеного водню або частина чистого водню за потреби може бути стиснена й за бажанням повернута до вуглеводневої сировини для десульфурзації й зменшення потенціалу утворення вуглецю на каталізаторі в устаткуванні риформінгу з газовим обігрівом.

Очисне устаткування для водню бажано працює з постійним відділенням паливного газу від потоку неочищеного водню. Комбінація парового риформінгу в устаткуванні риформінгу з газовим обігрівом й автотермічного риформінгу в устаткуванні автотермічного риформінгу з заявленим співвідношенням пари до вуглецю забезпечує достатньо паливного газу для нагрівання технологічних потоків, які використовують у цьому способі, без необхідності додаткової подачі палива до процесу. Отже у цьому винаході паливний газ може бути єдиним паливом, що використовують в одному або більше полум'яних нагрівачах, які застосовують для нагрівання технологічних потоків.

Склад паливного газу залежить від ступеня очищення потоку неочищеного водню. Потік паливного газу може містити 80-90 об. % водню, переважно 85-90 об. % водню, де решта містить метан, монооксид вуглецю, діоксид вуглецю й інертні гази. Уміст метану може знаходитися в діапазоні 1-5 об. %, переважно 2-5 об. %. Уміст монооксиду вуглецю може знаходитися в діапазоні 2-10 об. %, переважно 2-8 об. %. Уміст діоксиду вуглецю може знаходитися в діапазоні 0-1 об. %, переважно 0,1-0,5 об. %.

За деяких обставин, наприклад, під час запуску технологічного процесу, може виникнути необхідність тимчасово доповнити паливний газ вуглеводневим паливом, але це не повинно суттєво знижувати ефективність способу, і під час нормальної роботи паливний газ, отриманий з очисного устаткування, буде єдиним паливом, що подають до одного або більше полум'яних нагрівачів.

У той час як усі технологічні потоки, що потребують нагрівання, можна нагрівати в одному полум'яному нагрівачі, у переважному варіанті здійснення один полум'яний нагрівач використовують для технологічних потоків газу, що містять вуглеводень і/або водень, і другий використовують виключно для отримання пари. Тому останній полум'яний нагрівач також можна описати як котел. Таким чином, паливний газ може бути розподілений між першим полум'яним нагрівачем, який використовують для нагрівання вуглеводневмісних і/або водневмісних потоків, і другим полум'яним нагрівачем, який використовують для кип'ятіння води та отримання пари. Таким чином, використання двох полум'яних нагрівачів забезпечує низку явних переваг: дозволяє розвести пару у другому полум'яному нагрівачі і, таким чином, використовувати його як складову частину для запуску устаткування; дозволяє генерувати пару в другому полум'яному нагрівачі під час зупинки устаткування й подавати пару до устаткування під час процесу зупинки; полегшує запуск, оскільки перший і другий полум'яні нагрівачі можуть працювати незалежно один від одного, і виключає нагрівання змійовиків у режимі відсутності потоку; і відділення першого полум'яного нагрівача дозволяє нагрівати азот у якості частини процедури запуску, тоді як другий полум'яний нагрівач або вводять до експлуатації, або він запускається самостійно. Розподіл паливного газу до першого та другого полум'яних нагрівачів може знаходитися в діапазонах від 10-90 об. % до 90-10 об. % відповідно, але переважно становить 40-50 об. % до першого полум'яного нагрівача й 60-50 об. % до другого полум'яного нагрівача.

В одному або більше полум'яних нагрівачах може бути отримана як насичена, так і перегріта пара. В одному варіанті здійснення частину пари, отриману в другому полум'яному нагрівачі, подають до

вуглеводневої сировини до устаткування риформінгу з газовим обігрівом. Таким чином, може бути легше досягнуто високе співвідношення пари до вуглецю. Пара, отримана в другому полум'яному нагрівачі, також може подаватися через парову ємність, приєднану до ізотермічного конвертера. В одному переважному варіанті здійснення всю пару для технологічного процесу отримують за комбінації сатуратора, другого полум'яного нагрівача й парової ємності, приєднаної до ізотермічного конвертера. За такої конфігурації сатуратор може генерувати 50-60 % або 55-65 % пари, другий полум'яний нагрівач піднімає 20-25 % пари, і парова ємність, приєднана до ізотермічного конвертера, піднімає решту.

Винахід проілюстрований посиланням на супровідне креслення, на якому:

Фіг. 1 є схематичною блок-схемою одного варіанта здійснення винаходу.

Фахівцям у цій галузі буде зрозуміло, що ці креслення є схематичними, і на промисловому устаткуванні можуть знадобитися додаткові елементи обладнання, такі як рефлюксні ємності, насоси, вакуумні насоси, датчики температури, датчики тиску, запобіжні клапани, регульовальна арматура, регулятори витрати, регулятори рівня, резервуари для накопичення, резервуари для зберігання тощо. Надання таких допоміжних елементів обладнання не є частиною цього винаходу й відповідає загальноприйнятій практиці у сфері загальноприйнятого хіміко-технологічного виробництва.

На Фіг. 1 потік природного газу, що містить > 85 об. % метану, що подають трубопроводом 10, змішують із водневмісним потоком 12 таким чином, що отримана технологічна газова суміш містить від 1 до 5 об. % водню. Водневмісний потік природного газу подають трубопроводом 14 до першого полум'яного нагрівача 16, де його нагрівають за рахунок спалювання паливного газу, поданого трубопроводом 18. Нагріту суміш природного газу потім піддають десульфурації, пропускаючи її трубопроводом 20 до ємності 22 гідродесульфурації (HDS), що містить шар каталізатора гідродесульфурації, де органічні сполуки сірки, присутні в природному газі, разом з воднем перетворюють на сірководень, і потім трубопроводом 24 до ємності 26, що містить шар адсорбенту оксиду цинку й шар адсорбенту ультраочищення міді-цинку-оксиду алюмінію, який видаляє сірководень.

Десульфурований природний газ з ємності 26 трубопроводом 28 подають до ємності 30 сатуратора, де його пропускають проти течії вгору проти потоку нагрітої води під тиском, що подають близько до верхньої частини сатуратора трубопроводом 32. Під час проходження через ємність 30 сатуратора природний газ насичується парою. Воду вилучають із основи сатуратора 30 трубопроводом 34 у поєднанні з нагрітим конденсатом і паровим конденсатом, утвореними в іншому місці технологічного процесу, і рециркулюють насосом 36 до теплообмінника 38, де її нагрівають перед поверненням до сатуратора трубопроводом 32. Насичений десульфурований природний газ вилучають із верхньої частини на резервуарі 30 сатуратора трубопроводом 40 і об'єднують із парою, яку подають трубопроводами 42 і 44 для отримання співвідношення пари до вуглецю на впускному отворі до устаткування риформінгу приблизно 3,1: 1.

Суміш насиченого десульфурованого природного газу та пари подають трубопроводом 46 до полум'яного нагрівача 16, де її додатково нагрівають перед подачею з нагрівача 16 трубопроводом 48 до множини труб 50 із зовнішнім нагріванням, що містять гранульований каталізатор парового риформінгу на основі нікелю, в устаткуванні 52 риформінгу з газовим обігрівом. Коли суміш проходить над каталізатором парового риформінгу, вуглеводні перетворюються на метан, водень й монооксид вуглецю. Отриману суміш газів парового риформінгу потім подають безпосередньо трубопроводом 54 до ділянки пальника устаткування 56 автотермічного риформінгу, де її частково спалюють з киснем, поданим трубопроводом 58, який отримали в устаткуванні 60 розподілу повітря, попередньо нагрівають у теплообміннику 62 й змішують із невеликим потоком насиченої пари. Гарячу спалену газову суміш потім доводять до рівноваги над нерухомим шаром гранульованого каталізатора 64 парового риформінгу на основі нікелю, розташованого нижче зони згоряння в устаткуванні 56 автотермічного риформінгу. Отриману в результаті гарячу конвертовану газову суміш подають із устаткування 56 автотермічного риформінгу трубопроводом 66 до позатрубно́ї зони устаткування 52 риформінгу з газовим обігрівом. Гаряча конвертована газова суміш нагріває зовнішні поверхні труб 50 в устаткуванні риформінгу з газовим обігрівом, тим самим забезпечуючи тепло для реакцій парового риформінгу. Отриману частково охолоджену конвертовану газову суміш подають від позатрубно́ї зони устаткування 52 риформінгу з газовим обігрівом трубопроводом 68 до теплообмінника 38, де її використовують для нагрівання живильної води 32 сатуратора й утворення охолодженого конвертованого газу.

Охолоджений конвертований газ подають від теплообмінника 38 трубопроводом 70 до заповнених каталізатором труб 72, що містять частинки каталізатора конверсії водяного газу на основі міді, у ізотермічному резервуарі 74. При проходженні газу через заповнені каталізатором труби 72 відбувається екзотермічна реакція конверсії водяного газу, внаслідок якої підвищується вміст водню в конвертованому газі, і монооксид вуглецю перетворюється на діоксид вуглецю. Заповнені каталізатором труби 72 охолоджують за допомогою води під тиском, що подають до ізотермічного резервуару 74 трубопроводом 76. Суміш води й пари вилучають із ізотермічного резервуара 74

трубопроводом 78, з'єднаний з паровою ємністю 80. Воду відділяють від пари у паровій ємності й рециркулюють до резервуару 74 ізотермічної конверсії.

Конвертований газ, збагачений воднем, подають від реактора 74 ізотермічної конверсії трубопроводом 82 до теплообмінника 84, де його охолоджують за використання частини конденсату, вилученого пізніше в технологічному процесі. Частково охолоджений газ подають із теплообмінника 84 трубопроводом 86 до ребойлера 88 CO₂, де його додатково охолоджують на етапі теплообміну насиченою CO₂ абсорбувальною рідиною. Під час охолодження температуру газової суміші опускають нижче точки роси таким чином, що вода конденсується. Охолоджений потік подають від ребойлера 88 трубопроводом 90 до газорідного сепаратора 92, в якому конденсат відділяють від суміші конвертованого газу, збагаченого воднем. Частину потоку конденсату подають від сепаратора 92 трубопроводом 94 і насосом 96 до теплообмінника 84, де її нагрівають. Нагрітий конденсат вилучають із теплообмінника 84 трубопроводом 98 і змішують із конденсатом пари, що подають трубопроводом 100 з утворенням об'єднаного конденсату. Об'єднаний конденсат змішують з водою нижньої частини сатуратора в трубопроводі 34, і об'єднані рідини подають до сатуратора 30 насосом 36. Органічні сполуки, що залишилися після або утворилися під час етапів риформінгу й конверсії, можна повернути до технологічного процесу шляхом повторного використання конденсатів.

Іншу частину конденсату можна вилучити із сепаратора 92 трубопроводом 104, об'єднати з одним або більше додатковими потоками конденсату й спрямувати на водоочищення.

Суміш частково зневодненого конвертованого газу, збагаченого воднем, вилучають із сепаратора 92 за допомогою трубопроводу 106 і додатково охолоджують за умов теплообміну водою у теплообміннику 108 і повітрям у охолоджувачі 110. Охолоджений газ направляють до другого газорідного сепаратора 112 для отримання додаткового потоку 114 конденсату. Суміш частково зневодненого конвертованого газу, збагаченого воднем, вилучають із сепаратора 112 за допомогою трубопроводу 116 і додатково охолоджують за умов теплообміну водою у теплообміннику 118. Охолоджений газ направляють до третього газорідного сепаратора 120 для вилучення додаткового потоку 122 конденсату. Потоки 114 і 122 конденсату об'єднують із потоком 104 і спрямовують на водоочищення трубопроводом 124.

Суміш зневодненого конвертованого газу, збагаченого воднем, подають із сепаратора 120 трубопроводом 126 до устаткування 128 для видалення CO₂, такого як устаткування для вилучення кислотного газу, що працює із системою промивання рідким абсорбентом, яка абсорбує CO₂ з газу. Абсорбований CO₂ вилучають із насиченої CO₂ абсорбувальної рідини в устаткуванні 128 для видалення CO₂ шляхом зниження тиску і її нагрівання у ребойлері 88 за використання частково охолодженої газової суміші, збагаченої воднем, у трубопроводі 86. Вилучений CO₂ з устаткування 128 для видалення CO₂ стискають і направляють трубопроводом 130 на зберігання.

Потік 132 неочищеного газоподібного водню вилучають із устаткування 128 для видалення CO₂ і подають до устаткування 134 адсорбції зі змінним тиском (PSA), що містить пористий адсорбент, який вловлює оксиди вуглецю й метан у неочищеному водні, у такий спосіб утворюючи потік очищеного водню. Очищений газоподібний водень вилучають із устаткування 134 адсорбції зі змінним тиском (PSA) трубопроводом 136. Частину очищеного водню відводять за допомогою трубопроводу 138 і стискають з утворенням рециркуляційного потоку 12 водню. Залишок очищеного водню стискають і відправляють трубопроводом 140 або на зберігання для виробництва електроенергії чи тепла, або для синтезу хімічних речовин.

Устаткування 134 адсорбції зі змінним тиском (PSA), регулюючи тиск, десорбує оксиди вуглецю й метан, захоплені пористим адсорбентом, у такий спосіб утворюючи паливний газ. Паливний газ вилучають із устаткування 134 адсорбції зі змінним тиском (PSA) трубопроводом 142. Частину паливного газу з трубопроводу 142 подають до першого полум'яного нагрівача 16 трубопроводом 18 як єдине паливо для цього нагрівача. Другу частину паливного газу з трубопроводу 142 подають як єдине паливо до другого полум'яного нагрівача 144 трубопроводом 146.

Другий полум'яний нагрівач нагріває воду, піднімає пару й генерує перегріту пару для технологічного процесу шляхом спалювання паливного газу. Потік деаерованої води подають до другого полум'яного нагрівача 144 трубопроводом 148. Отриману нагріту воду розділяють. Частину подають від полум'яного нагрівача 144 трубопроводом 150 до парової ємності 80, з'єднаної з реактором 74 ізотермічної конверсії водяного газу. Потім пару подають із парової ємності 80 трубопроводом 42 до потоку 40 насиченого природного газу. Іншу частину нагрітої води, отриманої із трубопроводу 148, подають трубопроводом 152 до парової ємності 154. Пару для парової ємності також забезпечують за рахунок рециркуляції води від парової ємності трубопроводом 156 через полум'яний нагрівач 144. Пару, вилучену з парової ємності 154, розділяють. Частину відбирають за допомогою трубопроводу 158 для нагрівання потоку кисню в теплообміннику 62, після чого паровий конденсат, отриманий з теплообмінника 62, направляють трубопроводом 100 для доповнення подачі конденсату сатуратора в трубопроводі 102. Частину пари із трубопроводу 158 додають трубопроводом 162 до попередньо нагрітого потоку 58 кисню перед тим, як спрямувати його до пальника устаткування автотермічного риформінгу. Іншу частину пари із парової ємності 154

Пентан	% мол.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Водень	% мол.	48,87	0,00	0,00	69,08	73,22	0,00	73,89
Діоксид вуглецю	% мол.	16,48	0,00	0,10	23,26	24,64	0,14	24,87
Монооксид вуглецю	% мол.	0,32	0,00	0,00	0,45	0,48	0,00	0,48
Кисень	% 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
Аміак	% мол.	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00

Номер потоку		130	132	140	142	148	150	158	160
Молярна витрата	кНм³/год.	38,4	115,8	100,5	14,6	57,2	25,5	3,7	24,9
Масова витрата	т/год.	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
Тиск	бар	21,0	31,1	46,0	1,5	47,0	46,5	44,0	44,0
Мольний склад									
Метан	% мол.	0,00	0,28	0,00	2,19	0,00	0,00	0,00	0,00
Етан	% 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
Бутан	% мол.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пентан	% мол.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Водень	% мол.	0,21	98,43	100,00	87,56	0,00	0,00	0,00	0,00
Діоксид вуглецю	% мол.	99,74	0,04	0,00	0,32	0,00	0,00	0,00	0,00
Монооксид вуглецю	% мол.	0,00	0,64	0,00	5,09	0,00	0,00	0,00	0,00
Кисень	% 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
Аміак	% мол.	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00

Технологічна схема дозволяє вловлювати приблизно 97 % CO₂ за співвідношення пари до вуглецю 3,1:1.

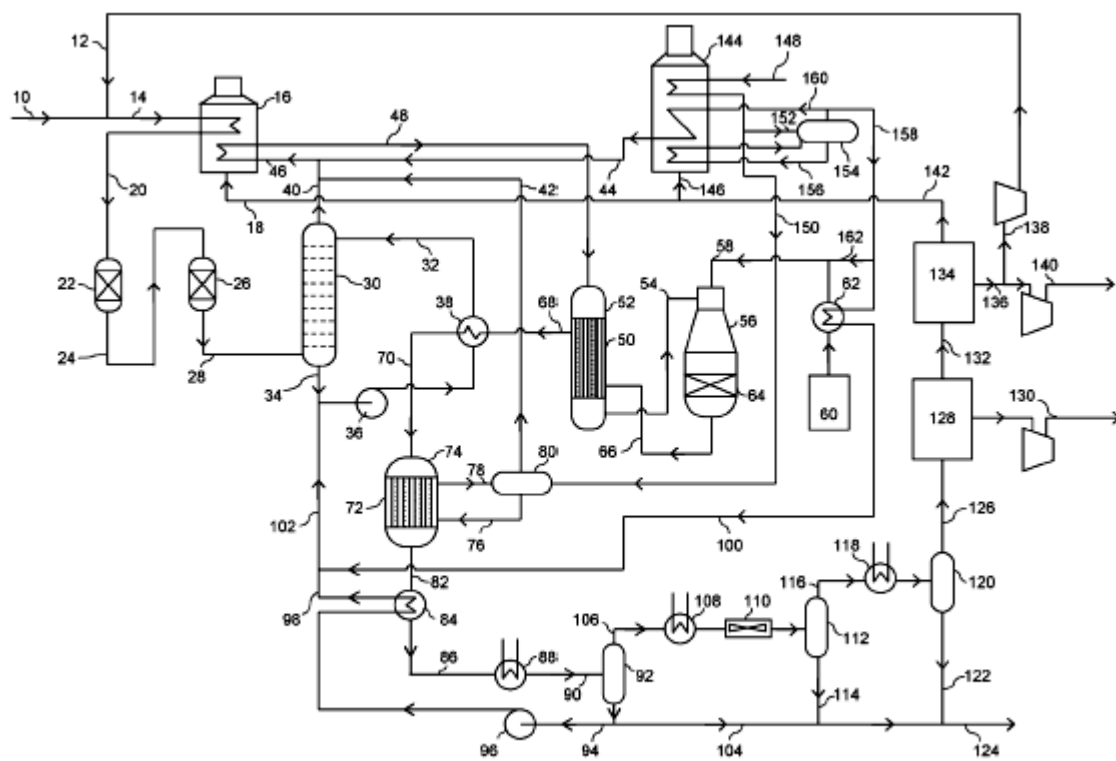


Fig. 1