

Цей винахід відноситься до способів перетворення вуглеводнів на водень за мінімізації утворення 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 .

У WO2011077106 (A1) розкривається спосіб зниження викидів CO_2 під час комбінованого циклу генерації електроенергії за використання газоподібної вуглеводневої сировини, що включає розподіл вуглеводневої сировини на дві частини; першу меншу частину й другу більшу частину, що включає подачу першої меншої частини до технологічного процесу автотермічного риформінгу для отримання водневмісного газу й потоку діоксиду вуглецю, об'єднання водневмісного потоку з другою частиною газоподібного вуглеводню, спалювання результуючого потоку водневмісного палива з кисневмісним газом у газовій турбіні для генерування електроенергії та подавання суміші відхідних газів від газової турбіни до системи утилізації тепла відхідних газів, яка живить одну або більше парових турбін для генерації додаткової електроенергії. Уловлюваний потік діоксиду вуглецю може бути спрямований до сховища або технологічних процесів підвищеного нафтовидобутку.

Ми розробили покращений спосіб, в якому відсоток уловлюваного CO_2 може становити 95 % 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 0,9:1, адіабатичному предриформінгу в устаткованні предриформінгу з подальшим автотермічним риформінгом за 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 з метою отримання зневодненого конвертованого газу, збагаченого воднем,

(iv) пропускання 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 з устаткування для видалення діоксиду вуглецю до очисного устаткування з метою отримання очищеного газоподібного водню та паливного газу,

де паливний газ подають в один або більше полум'яних нагрівачів, які використовують для нагрівання одного або більше технологічних потоків у процесі.

Використовуючи устаткування предриформінгу, з'єднане з устаткуванням автотермічного риформінгу, і, працюючи за обраним співвідношенням пари до вуглецю, можна використовувати весь паливний газ 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 95 % 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.

На відміну від WO2011077106 (A1) розділення вуглеводню не відбувається.

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 й матеріали з оксиду міді-нікелю-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 гідродесульфурації.

Якщо вуглеводень містить інші домішки, такі як домішки хлоридів або важких металів, останні можуть бути видалені перед риформінгом, до або після будь-якої десульфурації 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 сульфідів міді.

Вуглеводень може бути попередньо нагрітий на одній або більше стадіях. Його попереднє нагрівання є зручним після стиснення та перед десульфурацією. У цьому способі пропонуються різні джерела гарячого газу, які можна використовувати з цією метою. Наприклад, потік вуглеводневої сировини може бути нагрітий у процесі теплообміну з потоком конвертованого газу, отриманого на стадії конверсії водяного газу, переважно стадії високотемпературної конверсії. Якщо вуглеводень піддають десульфурації, після десульфурації його можна додатково нагріти перед змішуванням з паром. Десульфурований вуглеводень можна, наприклад, нагріти в полум'яному нагрівачі, який працює на паливному газі.

Вуглеводень змішують із паром. Уведення пари можна здійснювати шляхом безпосереднього впорскування пари й/або насичення вуглеводню під час контакту з паром від нагрітої води. У переважному варіанті здійснення газової суміш, що містить вуглеводень і пару, отримують шляхом безпосереднього змішування вуглеводню з паром, переважно з паром, отриманою в одному або більше полум'яних нагрівачах, і/або під час охолодження конвертованої газової суміші водою. Кількість пари, яку вводять, є достатньою для отримання співвідношення пари до вуглецю (визначається як співвідношення пари до вуглецю вуглеводню на впускному отворі до устаткування риформінгу) щонайменше 0,9:1, тобто щонайменше 0,9 моль пари на грам атома вуглецю вуглеводню в газовій суміші з переважним діапазоном від 0,9:1 до 3,5:1. Якщо відношення пари до вуглецю на впускному отворі до устаткування риформінгу знаходиться в діапазоні від 0,9:1 до менш ніж 2,4:1, знадобиться додати додаткову пару до конвертованого газу перед стадією конверсії водяного газу. Експлуатація секції риформінгу за співвідношення пари до вуглецю в діапазоні від 0,9:1 до менше ніж 2,4:1 має перевагу, оскільки потреба в нагріванні й потреба в кисні для етапів риформінгу зменшуються, і обладнання для попереднього оброблювання (наприклад, полум'яний нагрівач, устаткування предриформінгу й устаткування автотермічного риформінгу) матимуть менші розміри та вартість. Якщо відношення пари до вуглецю знаходиться в діапазоні від 2,4:1 до 3,5:1, подальше додавання пари перед устаткуванням для конверсії водяного газу не потрібне, що може бути корисним у випадках, коли додавання пари до конвертованого газу є практично недоцільним.

Якщо попереднє нагрівання газової суміші, що містить вуглеводень і пару, виконують за використання одного або більше полум'яних нагрівачів, додаткова стадія нагрівання перед стадією адіабатичного предриформінгу не потрібна.

Газову суміш, що містить вуглеводень і пару, піддають стадії адіабатичного парового риформінгу в ємності устаткування предриформінгу з подальшим автотермічним риформінгом в устаткованні автотермічного риформінгу. Устаткування предриформінгу й устаткування автотермічного риформінгу працюють послідовно.

Під час предриформінгу газову суміш, що містить вуглеводень і пару, адіабатично пропускають за температури на впускному отворі в діапазоні 400-650 °C, переважно 500-550 °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 паром з утворенням суміші метану, оксидів вуглецю й водню. Використання такої стадії адіабатичного парового риформінгу, загальноприйнятно названої предриформінгом, бажано для забезпечення того, щоб сировина для устаткування автотермічного риформінгу не містила вуглеводнів вище метану, а також містила деяку кількість водню.

У цьому винаході попередньо конвертований газ, який містить метан, водень, пару й оксиди вуглецю, подають до устаткування автотермічного риформінгу, де він піддається автотермічному риформінгу. У поточному способі весь попередньо конвертований газ подають до устаткування автотермічного риформінгу. За бажанням температуру й/або тиск попередньо конвертованого газу можна регулювати перед його подачею до устаткування автотермічного риформінгу. У переважному варіанті здійснення попередньо конвертовану газову суміш, отриману на стадії адіабатичного риформінгу, нагрівають перед її подачею до устаткування автотермічного риформінгу, 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 попередньо конвертований газ до температури 600-700 °C, переважно 620-680 °C.

Устаткування автотермічного риформінгу може містити пальник, розташований у верхній частині устаткування риформінгу, до якого подають конвертований паром газ і газ, збагачений киснем, зону згоряння під пальником, через яку поширюється полум'я, і нерухомий шар дисперсного каталізатора

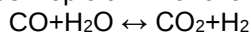
парового риформінгу, розташований нижче зони згоряння. Тому за автотермічного риформінгу тепло для ендотермічних реакцій парового риформінгу забезпечується за рахунок згоряння частини вуглеводню в сировинному попередньо конвертованому газі. Попередньо конвертований газ зазвичай подають до верхньої частини 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. % O_2 і може являти собою збагачену киснем повітряну суміш, однак у цьому винаході газ, збагачений киснем, переважно містить щонайменше 90 об. % O_2 , більш переважно щонайменше 95 об. % O_2 , найбільш переважно щонайменше 98 об. % O_2 або щонайменше 99 об. % O_2 , наприклад, являє собою потік чистого кисню, який можна отримати за використання устаткування вакуумної адсорбції під тиском (VPSA) або устаткування для 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 CO_2 .

Кількість доданого газу, збагаченого киснем, переважно є такою, щоб на 100 моль вуглецю у вуглеводні, що подається до технологічного процесу, додавалося від 45 до 65 моль кисню. Переважно кількість доданого кисню є такою, щоб автотермічно конвертований газ залишав каталізатор автотермічного риформінгу за температури в діапазоні 800-1100 °C. У переважному варіанті здійснення до газу, збагаченого киснем, можуть додавати незначне продування парою для захисту від зворотного потоку у випадку зупинки устаткування.

Після виходу з устаткування автотермічного риформінгу конвертований газ зазвичай охолоджують під час однієї або більше стадій теплообміну. Вони можуть включати щонайменше перший етап розведення пари, наприклад, за використання котла з під'єднаною паровою ємністю. В одному варіанті здійснення щонайменше частина пари, утвореної шляхом охолодження конвертованого газу, необов'язково після нагрівання в одному або більше полум'яних нагрівачах, змішується з вуглеводнем з утворенням газової суміші, яка містить вуглеводень і пару. В іншому варіанті здійснення газ, збагачений киснем, який подають до устаткування автотермічного риформінгу, нагрівають перед подачею до устаткування автотермічного риформінгу за умов теплообміну з парою, утвореною шляхом охолодження конвертованого газу. З міркувань безпеки конвертований газ переважно не використовують для безпосереднього нагрівання кисневмісного газу, який подають до устаткування автотермічного риформінгу. Хоча можна проводити одну або більше додаткових стадій охолодження, у цьому способі вони зазвичай не потрібні.

Конвертований газ, виділений з устаткування автотермічного риформінгу, містить водень, моноксид вуглецю, діоксид вуглецю, пару й невелику кількість метану, що не прореагував, а також може містити невеликі кількості інертних газів, таких як азот і аргон. Наприклад, у процесах, де вся технологічна пара додається вище за потоком від технологічних процесів устаткування риформінгу, вміст водню в автотермічно конвертованому газі може знаходитися в діапазоні 35-45 об. %, і вміст CO в діапазоні 10-20 об. %. У цьому способі вміст водню в конвертованій газовій суміші збільшують, піддаючи її одному або більше етапам конверсії водяного газу в устаткуванні для конверсії водяного газу, таким чином отримуючи потік конвертованого газу, збагаченого воднем, і одночасно перетворюючи моноксид вуглецю на діоксид вуглецю. Реакцію можна зобразити наступним чином;



Необов'язково, але особливо там, де співвідношення пари до вуглецю в газовій суміші, що подається до устаткування предриформінгу, є нижчим за 2,4:1, до конвертованого газу можна додавати додаткову технологічну пару для покращення положення рівноваги на етапі конверсії водяного газу. Таким чином, у деяких варіантах здійснення спосіб включає необов'язково додавання пари до конвертованого газу. Пару можуть додавати до конвертованого газу вище за потоком від устаткування для конверсії водяного газу, наприклад, вище за потоком від етапу високотемпературної конверсії. Кількість пари, що додається, змінюватиметься залежно від кількості пари в газовій суміші, яка містить вуглеводень, що подають на етапах риформінгу. Бажано, щоб кількість пари, що додається, відповідала максимальному уловлюванню з технологічного процесу вуглецю, чому сприяє мінімізація прослизання монооксида вуглецю. Отже, коли до конвертованого газу додають пару, молярне співвідношення пари до сухого газу конвертованого газу переважно становить щонайменше 0,7:1, більш переважно в діапазоні від 0,7:1 до 0,9:1.

Однак, якщо риформінг виконують із надлишком пари, зазвичай немає необхідності в додаванні

пари до конвертованої газової суміші, отриманої з устаткування автотермічного риформінгу.

У той час як устаткування для конверсії водяного газу може включати один етап конверсії з використанням відповідно стабільного й активного каталізатора конверсії, конвертований газ переважно піддають двом або більше етапам конверсії водяного газу, що включають високотемпературну конверсію, середньотемпературну конверсію, ізотермічну конверсію й низькотемпературну конверсію. У такий спосіб сприятливу рівновагу за низької температури можна використовувати для отримання максимальної кількості водню разом із перетворенням монооксиду вуглецю на діоксид вуглецю. За використання двох або більше етапів конверсії в конвертованому газі можливі надзвичайно низькі рівні CO.

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 0,3:1 до 1,5:1), можна пропускати над каталізатором у адіабатичному нерухомому шарі за температури на впускному отворі в діапазоні від 200 до 300 °C. Зазвичай вхідний газ є продуктом "високотемпературної конверсії", де вміст монооксиду вуглецю зменшено шляхом реакції на залізо-хромовому каталізаторі за температури на впускному отворі в діапазоні від 400 до 500 °C з подальшим охолодженням шляхом непрямого теплообміну. Уміст монооксиду вуглецю на впускному отворі з етапу низькотемпературної конверсії водяного газу зазвичай знаходиться в діапазоні від 0,1 до 1,0 об. %, зокрема нижче 0,5 об. % у перерахунку на суху речовину. В альтернативному варіанті за середньотемпературної конверсії газ, що містить монооксид вуглецю й пару, подають до каталізатора під тиском у діапазоні 15-50 абс. бар за температури на впускному отворі зазвичай у діапазоні від 200 до 240 °C, хоча температура на впускному отворі може досягати 280 °C, при цьому температура на впускному отворі зазвичай становить до 300 °C, але може досягати 360 °C.

У цьому способі переважним є устаткування конверсії, що включає комбінацію етапів високотемпературної конверсії й низькотемпературної конверсії, де кожний етап здійснюється адіабатично.

Адіабатична робота етапів конверсії призводить до підвищення температури конвертованих газових сумішей, і зазвичай бажаним є подальший теплообмін з однією або більше технологічними рідинами. Якщо устаткування конверсії містить етап високотемпературної конверсії, переважними є два етапи теплообміну, на яких гаряча конвертована газова суміш може бути охолоджена завдяки теплообміну з водою під тиском і вуглеводню. У переважному варіанті здійснення гарячий конвертований газ з етапу високотемпературної конверсії охолоджують на першому етапі теплообміну вуглеводнем і на другому етапі теплообміну водою під тиском.

Тоді як реакції низькотемпературної конверсії й середньотемпературної конверсії можуть протікати адіабатично, їх також можна проводити ізотермічно, тобто з теплообміном в ємності для конверсії таким чином, що реакція в шарі каталізатора відбувається за умов контакту з теплообмінними поверхнями. В якості охолоджувача можна доречно використовувати воду під тиском таким чином, щоб відбувалося часткове або повне кипіння. Отриману пару можна використовувати, наприклад, для приводу турбіни з метою отримання енергії або для забезпечення технологічної пари для конверсії водяного газу або реакцій парового риформінгу. Вода може знаходитися в трубах, оточених каталізатором, або навпаки. Оскільки 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.

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 водою. У переважному варіанті здійснення конвертовану газову суміш, збагачену воднем, охолоджують шляхом теплообміну з водою, і отриману в результаті нагріту воду подають до парової ємності, з'єднаної з котлом, який використовують для охолодження конвертованої газової суміші. 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.

Переважними є два або три етапи відділення конденсату. За бажанням частину або весь конденсат можна використовувати для отримання пари на етапі адіабатичного предрифформінгу або

можна використовувати для отримання пари, яку додають до газу, збагаченого киснем, що подають до устаткування автотермічного риформінгу. У такий спосіб органічні сполуки в конденсаті можна повернути до процесу, і, отже, зменшити навантаження на будь-яке очищення стічних вод. Будь-який конденсат, не використаний для отримання пари, можна спрямувати на очищення води, зокрема, стічних вод.

Зазвичай потік конвертованого газу, збагачений воднем, містить від 20 до 30 % за об'ємом 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 частину процесу нагрівання для регенерації абсорбувальної рідини виконують за використання пари, що утворюється в одному або більше полум'яних нагрівачах. 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, відправлений на зберігання або секвестрацію, використаний у технологічних процесах підвищеного нафтовидобутку (EOR) або у виробництві інших хімічних речовин. Стиснення може бути здійснено за допомогою компресора з електричним приводом, живлення якого виконують від джерел відновлюваної електроенергії. У випадках, коли CO₂ необхідно стискати для зберігання, транспортування або використання в процесах EOR, CO₂ можна висушити для запобігання конденсації рідкої води, присутньої в слідових кількостях. Наприклад, CO₂ 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 устаткованні для осушення гліколем.

Після відділення діоксиду вуглецю цей спосіб забезпечує потік неочищеного газоподібного водню. Потік неочищеного водню може містити 85-99 об. % водню, переважно 90-99 об. % водню, переважно 95-99 об. % водню з рештою, що містить метан, моноксид вуглецю, діоксид вуглецю й інертні гази. Оскільки цей потік газоподібного водню є 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.

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 абсорбувальні матеріали, що здатні регенерувати, які вибірково вловлюють гази, 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 устаткованні для синтезу аміаку. В альтернативному варіанті чистий водень можна використовувати з газом, що містить діоксид вуглецю, для виробництва метанолу в устаткованні для виробництва метанолу. В альтернативному варіанті чистий водень можна використовувати з газом, що містить моноксид вуглецю, для синтезу вуглеводнів у технологічному устаткованні 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 повернута до потоку вуглеводневої сировини для десульфурзації й зменшення потенціалу утворення вуглецю на каталізаторі в устаткованні предриформінгу.

Очисне устаткування бажано працює з постійним відділенням паливного газу від потоку неочищеного водню. Склад паливного газу залежить від ступеня очищення потоку неочищеного водню. Паливний газ може містити 80-90 об. % водню, і решта містить метан, монооксид вуглецю, діоксид вуглецю та 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 0-1,5 об. %. Також можуть бути присутні сліди пари й азоту в діапазоні 0-5 об. %.

Комбінація предриформінгу, автотермічного риформінгу й конверсії водяного газу, яку виконують згідно опису, наведеному в цьому документі, забезпечує достатню кількість паливного газу для нагрівання технологічних потоків, які використовують у цьому способі, без використання значної кількості додаткового палива під час нормальної роботи. Об'єм додаткового палива в технологічному процесі бажано звести до мінімуму, щоб максимально підвищити ефективність уловлювання CO₂. Кількість додаткового палива, наприклад, природного газу, що подають до одного або більше полум'яних нагрівачів разом із паливним газом, переважно становить менше ніж 5 об. % від усього палива, що підводиться, більш переважно менш ніж 3 об. % від усього палива, що підводиться, найбільш переважно менш ніж 2 об. % від усього палива, що підводиться.

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 основним джерелом палива, що подають до одного або більше полум'яних нагрівачів.

У деяких варіантах здійснення одиничний полум'яний нагрівач, що працює щонайменше частково на паливному газі, отриманому з очисного устаткування, є достатнім для нагрівання вуглеводню, конвертованого газу, отриманого на етапі предриформінгу вище за потоком від етапу автотермічного риформінгу, і води для отримання щонайменше частини пари для технологічного процесу.

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 кип'ятіння води для виробництва пари. Тому останній також можна описати як котел. Таким чином, паливний газ може бути розподілений між першим полум'яним нагрівачем, який використовують для нагрівання вуглеводне- 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 змішаних 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 60-80 об. % до першого полум'яного нагрівача й 40-20 об. % до другого полум'яного нагрівача.

Пара, що утворюється в другому полум'яному нагрівачі, може бути використана для нагрівання рідини, що абсорбує CO₂, в устаткованні для відділення діоксиду вуглецю. Другий полум'яний нагрівач також можна використовувати для перегріву пари, отриманої з парової ємності, з'єднаної з котлом-утилізатором, який нагрівають за допомогою конвертованого газу. Котел-утилізатор переважно також використовують для отримання пари, використовуваної для попереднього нагрівання газу, збагаченого киснем, і/або забезпечення технологічної пари, яку додають перед устаткуванням для конверсії водяного газу, щоб максимально підвищити перетворення на водень і діоксид вуглецю. Частина пари з котла-утилізатора також може бути передана до розширювача пари для генерації електроенергії.

Винахід проілюстрований посиланням на супровідне креслення, на якому:

Фіг. 1 є схематичною блок-схемою одного варіанта здійснення цього винаходу, в якому всю технологічну пару додають перед технологічними процесами устаткування риформінгу.

Фахівцям у цій галузі буде зрозуміло, що ці креслення є схематичними, і на промисловому устаткованні 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 через трубопровід 10, змішують з водневмісним потоком 12 таким чином, що отримана суміш містить від 1 до 5 об. % водню. Водневмісний потік природного газу подають трубопроводом 14 до теплообмінника 16, де він нагрівається газом 18, конвертованим за високої температури. 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 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 за допомогою трубопроводу 28 подають до першого полум'яного нагрівача 30, де його нагрівають за рахунок спалювання паливного газу, поданого до нагрівача трубопроводом 32. Нагрітий природний газ відбирають з нагрівача 30 через трубопровід 34 і об'єднують із паром, яку подають через трубопровід 36, для отримання суміші природного газу й пари, яка має співвідношення пари до вуглецю приблизно 2,5:1.

Суміш природного газу й пари подають трубопроводом 38 до устаткування 40 адіабатичного предриформінгу, що містить шар гранульованого каталізатора парового риформінгу на основі нікелю. Коли суміш проходить над каталізатором предриформінгу, вищі вуглеводні перетворюються на метан і частково піддаються паровому риформінгу з отриманням суміші газів предриформінгу, що містить водень. Потім суміш газів предриформінгу подають з устаткування 40 предриформінгу трубопроводом 42 до першого полум'яного нагрівача 30, де її нагрівають до температури на впускному отворі устаткування автотермічного риформінгу.

Нагріту суміш газів предриформінгу подають від полум'яного нагрівача 30 трубопроводом 44 до ділянки пальника устаткування 46 автотермічного риформінгу, де її частково спалюють з киснем, що подають трубопроводом 48 з устаткування 50 розподілу повітря, і попередньо нагрівають у теплообміннику 52. Гарячу спалену газову суміш доводять до рівноваги над нерухомим шаром гранульованого каталізатора 54 вторинного риформінгу на основі нікелю, розташованого нижче зони згоряння в устаткуванні 46 автотермічного риформінгу. Отриману в результаті гарячу конвертовану газову суміш подають з устаткування 46 автотермічного риформінгу трубопроводом 56 до трубної частини парового котла 58, з'єднаного з паровою ємністю 60. Гаряча конвертована газова суміш забезпечує кипіння води, яку подають до позатрубної зони котла з парової ємності 60 трубопроводом 62, і забезпечує повернення пару з котла до парової ємності 60 трубопроводом 64. Парова ємність 60, з'єднана з котлом 58, генерує пару високого тиску, яку відводять з парової ємності 60, розподіляють і використовують у технологічному процесі. Під час проходження через котел 58 відбувається охолодження гарячої конвертованої газової суміші.

Отриману охолоджену конвертовану газову суміш подають від трубної частини котла 58 трубопроводом 66 до ємності 68 першої конверсії, що містить нерухомий шар частинок каталізатора високотемпературної конверсії на основі заліза. При проходженні газу через цей шар відбувається конверсія водяного газу, внаслідок якої підвищується вміст водню в конвертованому газі, і монооксид вуглецю перетворюється на діоксид вуглецю. Конвертований газ після часткової конверсії подають із першого реактора конверсії трубопроводом 18 до теплообмінника 16, де він попередньо нагріває природний газ, і потім до додаткового теплообмінника 70, в якому він охолоджується водою під тиском. Охолоджену конвертовану газову суміш після часткової конверсії подають від теплообмінника 70 трубопроводом 72 до ємності 74 другої конверсії, що містить нерухомий шар частинок каталізатора низькотемпературної конверсії на основі міді. У міру проходження газу крізь шар реакція конверсії водяного газу наближається до завершення. Потім отриману суміш конвертованого газу, збагаченого воднем, охолоджують у теплообміннику 76, трубопроводом 78 подають до технологічного процесу разом з холодною демінералізованою деаерованою водою під тиском. Частину води, відібраної з теплообмінника 76, трубопроводом 80 подають до теплообмінника 70, який використовують для охолодження частково конвертованої газової суміші. Нагріту воду, отриману з теплообмінника 70, трубопроводом 82 подають до парової ємності 60, щоб забезпечити охолоджувач для конвертованої газової суміші в котлі 58.

Охолоджений конвертований газ, збагачений воднем, подають від теплообмінника 76 трубопроводом 84 до додаткового теплообмінника 86, де його додатково охолоджують водою. Під час охолодження температури газової суміші опускають нижче точки роси таким чином, що вода конденсується. Охолоджений потік подають від теплообмінника 86 до газорідинного сепаратора 88, в якому конденсат відділяють від суміші конвертованого газу, збагаченого воднем. Конденсат відбирають із сепаратора 88 за допомогою трубопроводу 90. У цьому варіанті здійснення суміш частково зневодненого конвертованого газу, збагаченого воднем, вилучають із сепаратора 88 за допомогою трубопроводу 92 і додатково охолоджують за умов теплообміну водою у теплообміннику 94. Охолоджений газ направляють до другого газорідинного сепаратора 96 для отримання додаткового потоку 98 конденсату. Потоки 90 і 98 конденсату об'єднують і спрямовують на очищення

води, зокрема, стічних вод 100.

Суміш зневодненого конвертованого газу, збагаченого воднем, подають із сепаратора 96 трубопроводом 102 до устаткування 104 для видалення CO₂, такого як устаткування для вилучення кислотного газу, що працює з системою промивання рідким абсорбентом, яка абсорбує CO₂ і будь-яку залишкову H₂O з газу. Абсорбований CO₂ вилучають із насиченої CO₂ абсорбувальної рідини в устаткуванні 104 шляхом її нагрівання за використання пари, що подають до устаткування 104 трубопроводом 106, і зниження тиску. Воду, вилучену за допомогою CO₂, відділяють і направляють на очищення (не показано). Паровий конденсат вилучають із устаткування 104 для видалення CO₂ за допомогою трубопроводу 108. Вилучений CO₂ з устаткування 104 для видалення CO₂ направляють трубопроводом 110 для стиснення та зберігання.

Потік неочищеного газоподібного водню вилучають із устаткування 104 для видалення CO₂ і подають трубопроводом 112 до устаткування 114 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 114 адсорбції зі змінним тиском (PSA) за допомогою трубопроводу 116. Частину очищеного водню відводять за допомогою трубопроводу 118 і стискають з утворенням рециркуляційного потоку 12 водню. Залишок очищеного водню в трубопроводі 120 стискають і відправляють або на зберігання для виробництва електроенергії чи тепла, або для виробництва чи переробки хімічних речовин.

Устаткування 114 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 114 адсорбції зі змінним тиском (PSA) через трубопровід 122. Частину паливного газу з трубопроводу 122 подають до першого полум'яного нагрівача 30 трубопроводом 32 як єдине паливо для цього нагрівача. Другу частину паливного газу з трубопроводу 122 подають як єдине паливо до другого полум'яного нагрівача 124 через трубопровід 126.

Другий полум'яний нагрівач 124 піднімає пару для технологічного процесу шляхом спалювання паливного газу, що подають трубопроводом 126.

Пару високого тиску відводять з парової ємності 60 трубопроводом 128. Необов'язково після зниження тиску першу частину подають з трубопроводу 128 через трубопровід 130 для нагрівання газу, збагаченого киснем, всередині теплообмінника 52. Конденсат вилучають з теплообмінника 52 через трубопровід 132. Другу частину відбирають від залишкової пари високого тиску через трубопроводи 134 і 136 до другого полум'яного нагрівача 124 для додаткового нагрівання з отриманням перегрітої пари, яку подають до потоку 34 десульфурованого природного газу трубопроводом 36. Третю частину відбирають від залишкової пари високого тиску через трубопровід 138 до парової турбіни 140 для генерації електроенергії для технологічного процесу, наприклад, для приведення в дію устаткування 50 розподілу повітря й/або компресорів 144, 146 і 148 з електричним приводом.

Потік гарячої води можна брати з трубопроводу 80 попередньо нагрітої демінералізованої води, як показано, або з трубопроводу 82 попередньо нагрітої демінералізованої води і подавати трубопроводом 150 до парової ємності 152, де нагріта вода циркулює трубопроводами 154 і 156 через другий полум'яний нагрівач 124 для виробництва пари за низького тиску. Пару з парової ємності 152 відводять трубопроводом 106 і використовують для нагрівання рідини, що абсорбує CO₂, в устаткуванні 104 для видалення CO₂.

Ефективне використання паливного газу для отримання нагрітих сировинних потоків природного газу й пари для технологічного процесу мінімізує викиди CO₂ із процесу.

Приклад 1

Цей винахід додатково проілюстрований наступним розрахунковим прикладом технологічного процесу відповідно до технологічної схеми, зображеної на Фіг. 1.

Номер потоку		10	12	18	20	32	36	38
Молярна витрата	кНм ³ /год.	42,3	0,9	244,6	43,2	9,1	119,0	155,1
Масова витрата	т/год.	32,4	0,1	158,8	32,5	2,1	90,1	122,6
Температура	°C	40	70	454	380	40	450	540
Тиск	бар	41,3	43,5	36,6	40,8	1,5	40,8	40,0
Мольний склад								
Метан	% мол.	92,17	0,00	0,20	90,33	3,13	0,00	25,15
Етан	% 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
Бутан	% мол.	0,05	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,01
Пентан	% мол.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Водень	% мол.	0,00	100,00	48,27	1,99	85,97	0,00	0,56
Діоксид вуглецю	% мол.	0,15	0,00	15,13	0,15	0,82	0,00	0,10

Пентан	% мол.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Водень	% мол.	0,00	98,24	100,00	100,00	85,97	85,97	0,00
Діоксид вуглецю	% мол.	100,00	0,10	0,00	0,00	0,82	0,82	0,00
Моноксид вуглецю	% мол.	0,00	0,64	0,00	0,00	5,09	5,09	0,00
Кисень	% 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
Аміак	% мол.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,00

Номер потоку		130	132	138	142	150
Молярна витрата	кНм ³ /год.	4,6	4,6	65,2	65,2	15,6
Масова витрата	т/год.	3,7	3,7	52,4	52,4	12,6
Температура	°С	253	253	253	69	135
Тиск	бар	42,0	41,5	42,0	0,3	42,5
Мольний склад						
Метан	% мол.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Етан	% мол.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пропан	% мол.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Бутан	% мол.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пентан	% мол.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Водень	% мол.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Діоксид вуглецю	% мол.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Моноксид вуглецю	% мол.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Кисень	% 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
Аміак	% мол.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Технологічна схема дозволяє вловлювати 95 % CO₂ за співвідношення пари до вуглецю 2,5:1.

Приклад 2

Винахід додатково проілюстрований наступним розрахунковим прикладом технологічного процесу відповідно до технологічної схеми, зображеної на Фіг. 1, з такими змінами:

- робочий тиск технологічних процесів устаткування риформінгу знижено до 26 бар (надл.);
- співвідношення пари до вуглецю в газовій суміші, що містить природний газ і пару, що подається до устаткування 40 предриформінгу, становить 0,95:1;
- для досягнення температури на виході 1065 °С до устаткування автотермічного риформінгу додають кисень;
- пару, що піднімається в паровому котлі 58, додають до охолодженого конвертованого газу 66 таким чином, що сировина на впускному отворі до високотемпературної конверсії водяного газу має співвідношення пари до сухого газу 0,72:1;
- отриманий газ з реактора 68 високотемпературної конверсії водяного газу охолоджують таким чином, що температура сировинного газу на впускному отворі реактора 74 низькотемпературної конверсії водяного газу становить 190 °С; і
- баланс теплових навантажень двох полум'яних нагрівачів 30 і 124 регулюють для забезпечення пропорційного розподілу додавання технологічної пари як перед, так і після технологічних процесів устаткування риформінгу.

Технологічна схема за такої конфігурації також дозволяє вловлювати 95 % CO₂ за співвідношення пари до вуглецю 0,95:1, що знижує теплове навантаження й споживання кисню в устаткуванні автотермічного риформінгу.

