

УДК 661.961

## УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

### IMPROVED METHODS OF PRODUCING HYDROGEN

Гильмутдинов А.Т., Николайчук М.И., Бессарабов Р.З.

ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический  
университет», г. Уфа, Российская Федерация

A.T. Gilmutdinov, M.I. Nikolaychuk, R.Z. Bessarabov  
FSBEI of NPE “Ufa State Petroleum Technological University”,  
Ufa, the Russian Federation

e-mail: Roman-bessarabov@yandex.ru

**Аннотация.** В настоящее время одним из распространенных и наиболее важных процессов современной нефтепереработки является процесс производства и очистки водорода.

Установки производства водорода имеются на многих отечественных и практически на всех зарубежных нефтеперерабатывающих заводах.

Благодаря высокой химической активности, исключительной легкости и большому количеству тепла, выделяемому при горении, водород нашел широкое применение в промышленности. В разных отраслях он используется и как основное сырье, и как вспомогательный материал, и как топливо.

Основной потребитель этого газа – предприятия нефтепереработки и нефтехимии, куда идет до 50% водорода, получаемого промышленным путем. Часто для повышения качества

некоторых видов нефти и угля с низким водородным показателем используют процесс гидрогенизации (химическое присоединение водорода по непредельным связям). К примеру, для гидроочистки  $1 \text{ м}^3$  нефти от сернистых соединений требуется до  $110 \text{ м}^3$  газообразного водорода, а на гидрокрекинг того же количества нефти объемный расход водорода составляет  $450 \text{ м}^3$ . На проведение каталитического риформинга, водород расходуется в еще больших количествах.

Благодаря высокой теплопроводности и отсутствию токсического воздействия, водород активно используется в электроэнергетике для охлаждения турбогенераторов высокой мощности. Так, для тепловой электростанции мощностью 2500 МВт расход водорода составляет  $14,2 \text{ м}^3/\text{час}$ , причем наблюдается обратная зависимость: чем меньше мощность турбогенератора, тем выше расход водорода на его охлаждение.

Для запуска одной ракеты-носителя требуется порядка 100 тонн жидкого водорода. По статистике, потребление водорода удваивается каждые 15 лет.

Представлен вариант одного из методов получения водорода путем паровой конверсии углеводородов, который позволяет сократить затраты путем расширения сырьевой базы. Для этого предлагается использование в качестве сырья пропан-бутановой фракции, топливного газа из заводской сети, природного газа и гексановой фракции, а так же отдувочного газа с блока PSA. К тому же, отходящий газ с PSA предлагается использовать в качестве топлива печей. Это позволит увеличить глубину переработки сырья.

Для возможности использования в качестве сырья тяжелых углеводородов предлагается введение процесса предриформинга (рисунок 1), который возьмет на себя часть функций риформинга,

конвертируя тяжелые углеводороды в метан. Выполнение предриформингом части работы риформинга увеличит эффективность процесса.

**Abstract.** Now one of widespread and most important processes of the modern oil processing is the process of manufacture and purifications of Hydrogen.

Installations of production of Hydrogen are available on many domestic and practically at all foreign petroleum refineries.

Thanks to high reactivity, exclusive ease and the large number of heat allocated at combustion, Hydrogen found broad application in the industry. In different branches it is used and as the main raw materials, both as by-product, and as fuel.

The main consumer of this gas – the oil processing and petro chemistry enterprise where goes to 50% of Hydrogen received by the production path. For example, hydro treating of 1 m<sup>3</sup> of naphtha from sulfur compounds requires about 110 m<sup>3</sup> of gaseous Hydrogen, and on hydro cracking of the same amount of naphtha the volume flow of Hydrogen makes 450 m<sup>3</sup>. Hydrogen is spent for carrying out catalytic reforming in even larger quantity. Often, for upgrading of some types of naphtha and coal with low hydrogen ion exponent use hydrogenation process (chemical accession of Hydrogen on an olefinic functionality).

Thanks to high heat conductivity and lack of toxic influence, Hydrogen is actively used in power industry for cooling of turbo generators of high power. So, for the 2500 megawatt thermal power plant the consumption of Hydrogen makes 14, 2 m<sup>3</sup> \hour, and an inverse relation is observed: the turbo generators capacity there is less, the consumption of Hydrogen on its cooling is higher.

Start of one carrier rocket requires about 100 tons of liquid hydrogen. Statistically, consumption of Hydrogen doubles each 15 years.

The authors investigate of the methods of receiving hydrogen by steam conversion of hydrocarbons which allows to reduce expenses by expansion of a source of raw materials. For this purpose a propane-butane fraction, fuel gas from a factory network, natural gas and hexane fraction, and as waste gas from the PSA block is are offered as raw materials. Besides, waste gas with PSA it is offered to be use as a fuel of furnaces.

It will allow to increase depth of processing of raw materials. To use heavy hydrocarbons as raw materials will allow preforming (figure.1). Preforming converts heavy hydrocarbons in methane. Preforming will assume part of functions of reforming.

Preforming carrying cut part of work of reforming will increase effectiveness of the process.

**Ключевые слова:** предриформинг, риформинг, пропан-бутановая фракция, гексановая фракция, метан, топливный газ, водородосодержащий газ (ВСТ), короткоцикловая адсорбция (КЦА).

**Key words:** preforming, reforming, propane-butane fraction, hexane fraction, methane, fuel gas, hydrogen containing gas (HCG), pressure swing adsorption (PSA).

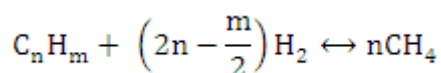
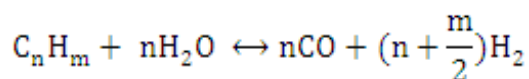
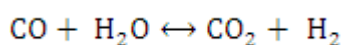
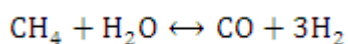
В современной нефтепереработке наблюдается тенденция к увеличению потребления водорода для различных процессов. В качестве сырья производства водорода в настоящее время используется в основном природный газ. Побочный продукт – отдувочный газ сжигается на промышленных факелах. Предлагается расширение сырьевой базы: использование пропан-бутановой

фракции, гексановой фракции, топливного газа (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>), а так же переработка отдувочного газа с блока КЦА, и их использование в качестве сырья установки производства водорода.

Теоретическое описание процессов:

Получение водорода протекает по реакции парового риформинга между углеводородами и паром.

Химические реакции:



Предлагаемая схема установки (рисунок 1) включает в себя следующие стадии:

1. Подача сырья;
2. Очистка сырья;
3. Предриформинг;
4. Риформинг;
5. Изотермическая конверсия СО и охлаждение газа;
6. Очистка водорода;
7. Система питательной воды котлов и водяного пара.

#### 1. Подача сырья

а) Пропан–бутановая и гексановая фракции в жидкой фазе поступают в испарители, где превращаются в газообразную фазу и подаются на стадию очистки сырья.

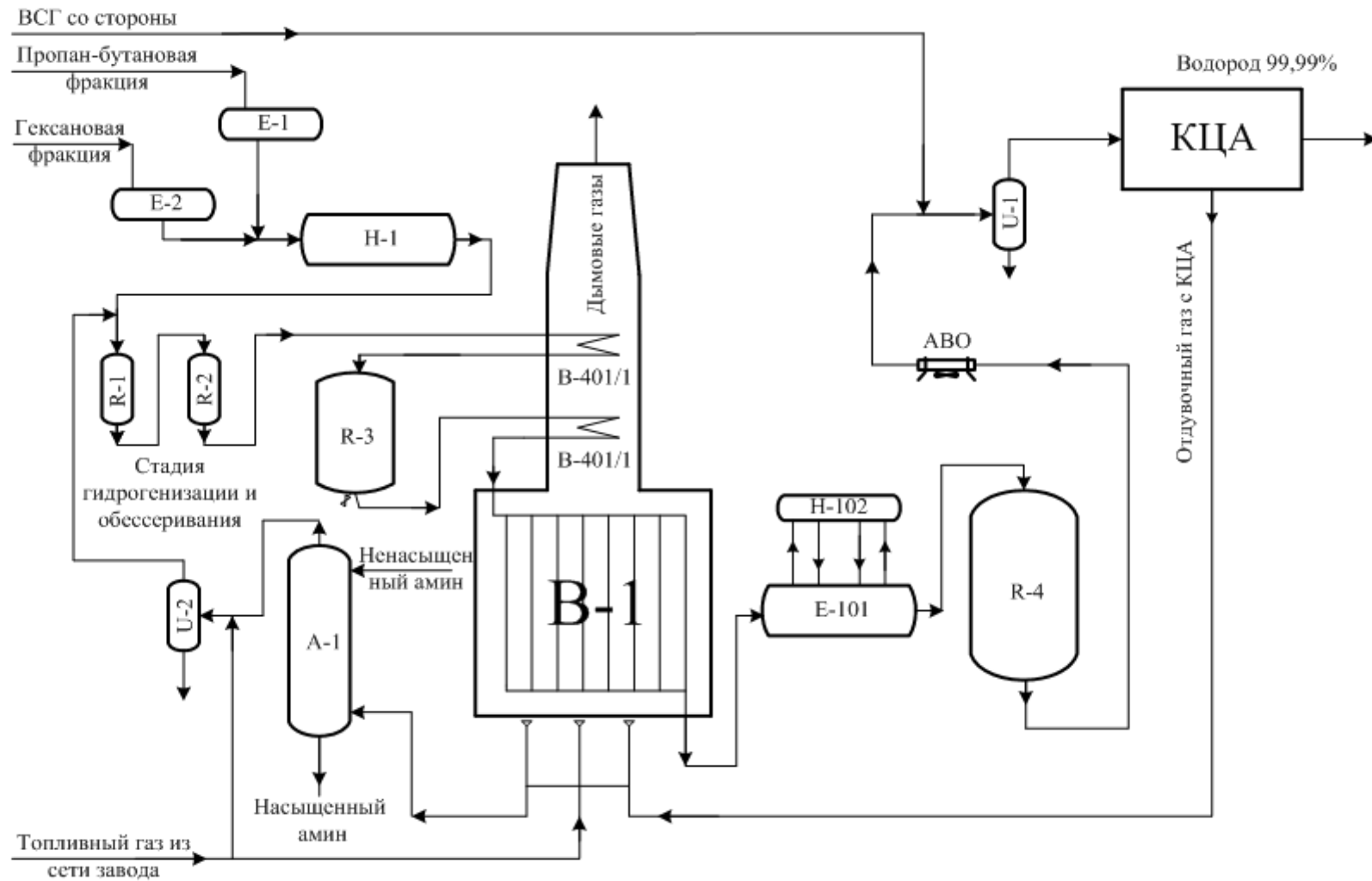


Рисунок 1 Принципиальная схема производства водорода на различных вариантах сырья

R-1 – реактор гидрирования; R-2 – реактор обессеривания; R-3 - реактор предриформинга; R-4 – реактор конверсии CO; A-1 – абсорбер аминовой очистки; E-101 - котёл – утилизатор; H-102 – паросборник; ABO – аппарат воздушного охлаждения; B-401/1 – подогреватель сырья; B-401/2 – подогреватель сырья; U-1,U-2 – сепараторы водородосодержащего газа; E-1 – сырьевая ёмкость пропан - бутановой фракции; E-1 – сырьевая ёмкость гексановой фракции; H-1 – испаритель; КЦА – блок короткоциклового адсорбции; B-1 – печь риформинга

б) ВСГ с других установок подается на блок КЦА, откуда водород с чистотой 99,99% подается потребителю, а отдувочный газ подается в аминовый абсорбер, где очищается от  $\text{H}_2\text{S}$ , смешивается с сырьем и подается на стадию очистки сырья.

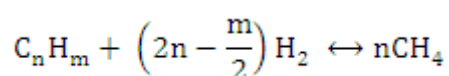
с) Топливный газ ( $\text{C}_2\text{-C}_5$ ), из сети завода смешивается с сырьем и также подается на стадию очистки сырья.

## 2. Очистка сырья

Для очистки сырьевого газа от серы предлагается провести гидрогенизацию ненасыщенных углеводородов, где любые следы органической серы преобразуются в  $\text{H}_2\text{S}$  и далее, сероводород, поглощается на цинковом катализаторе. Предварительная очистка сырья предназначена для предотвращения отравления катализатора в зоне предриформинга и печи риформинга.

## 3. Предриформинг

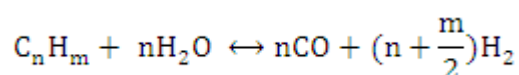
Очищенное сырье смешивается с перегретым паром и нагревается дымовыми газами печи риформинга до  $T \approx 500^\circ\text{C}$ . Система регулирования соотношением пар - углерод с перекрестным ограничением позволяет автоматически поддерживать подачу сырья для различных возможных сценариев, также как и возможность поддержания избытка пара над требуемым соотношением пар - углерод во время изменений режима печи риформинга. Далее направляется в реактор предриформинга, где происходит конверсия тяжелых углеводородов в метан на никелевом катализаторе:



Вследствие суммарного экзотермического эффекта реакции, происходящей в реакторе, температура вдоль реактора предриформинга поднимается. Передача части нагрузки риформинга на предриформинг увеличивает эффективность процесса.

#### 4. Риформинг

Процесс риформинга протекает в трубчатой печи при температурах 800-900°C. Главным топливом для печи парового риформинга является низкокалорийный отдувочный газ с КЦА. Дополнительно подается топливный газ из заводского коллектора. Парогазовая смесь проходит через реакционные трубы с никелевым катализатором:



Водяной пар подается в сырье с избытком к стехиометрическому количеству, что предотвращает отложение углерода на катализаторе. Конвертированный газ покидает печь риформинга с температурой 890°C и проходит через котел-утилизатор тепла риформинга, где он охлаждается до 280°C. Общий тепловой эффект реакций процесса парового риформинга эндотермический, таким образом тепло должно подводиться, чтобы достичь требуемой конверсии. Газ после печи риформинга имеет состав  $H_2, CO$  и непрореагировавшие  $CH_4, H_2O$ . Далее полученный охлаждённый водородосодержащий газ поступает на стадию конверсии  $CO$ .

#### 5. Изотермическая конверсия $CO$ и охлаждение газа

На этой стадии происходит превращение  $CO$  в  $CO_2$  на меднохромцинковоалюминиевом катализаторе. Изотермический



реактор в основном состоит из слоя катализатора с теплообменниками панельного типа, погруженными в массу катализатора для прямого отвода тепла реакции.

Газы, выходящие из котла-утилизатора при температуре  $280^{\circ}\text{C}$ , поступают в холодильник конверсии  $\text{CO}$ , где охлаждаются, до приемлемой для катализатора, входной температуры ( $230^{\circ}\text{-}240^{\circ}\text{C}$ ). Затем газы поступают в конвертер  $\text{CO}$  и направляются по радиально-осевому пути через слой катализатора, где происходит реакция. На рисунке 1 показана схема движения газов в радиально-осевом конвертере.

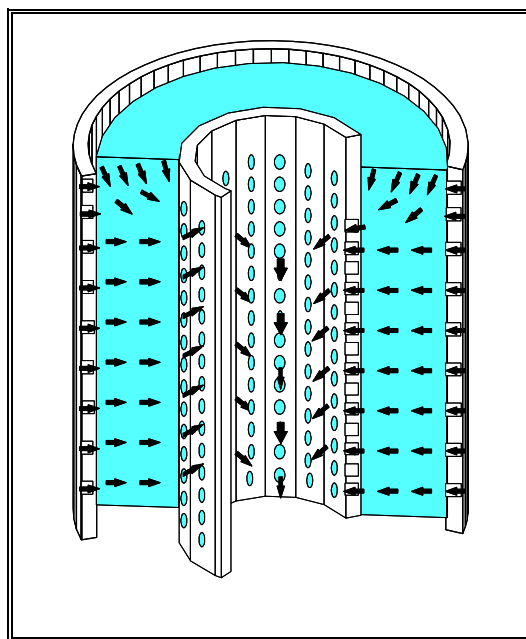
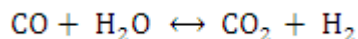


Рисунок 1. Радиально-осевой изотермический конвертер

Большая часть технологического газа проходит через катализатор в радиальном направлении, так как перепад давления ниже, чем в случае с осевым потоком, где и скорость газа ниже. Конструкция внутренних устройств реактора позволяет достичь наилучшей скорости реакции.

В результате конверсии окиси углерода водяным паром получается дополнительное количество водорода, эквивалентное объёму превращенной окиси углерода:



#### 6. Очистка водорода

Очистка водородосодержащего газа осуществляется на блоке КЦА. На выходе получают два потока: водород, чистотой 99,9% и отдувочный газ, главным образом содержащий  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  и остатки  $\text{H}_2$ , который используется в качестве сырья установки и топлива печи риформинга.

#### 7. Система питательной воды котлов и водяного пара

Стадия подготовки питательной воды включает в себя деаэрацию и обработку питательной воды раствором тринатрийфосфата.

Основным назначением термической деаэрации питательной воды котлов является удаление из воды активных газов, главным образом, кислорода и свободной углекислоты, за счёт подогрева воды в деаэраторе до 105-110°C и десорбции газов из неё водяным паром при давлении в деаэраторе выше 0,12 мПа.

Фосфатирование котловой воды является средством предупреждения образования в котлах кальциевой накипи, но оно не предотвращает образование любой другой накипи. Сущность фосфатирования заключается в образовании ионов фосфатов с ионами кальция, которые кристаллизуются не на поверхностях нагрева, а в толще котловой воды в виде шлама (гидроксилапатита), который в значительной степени удаляется вместе с продувкой котла.

Фосфатирование не исключает необходимости нормирования жесткости питательной воды, так как повышенная жесткость приводит не только к перерасходу фосфатов, но и к образованию большого количества шлама, полное удаление которого затруднительно. В результате начнется прикипание шлама к поверхности нагрева, что не менее опасно, чем накипеобразование. Фосфатная обработка эффективна в щелочной среде.

Для фосфатирования котловой воды применяется тринатрийфосфат ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) или смесь тринатрийфосфата с потенциально кислым триполифосфатом ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) или гексаметафосфатом  $(\text{NaPO}_3)_{10}$ , которые в водных растворах гидролизуются с образованием моно и динатрийфосфатов ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ). Фосфатирование производится путем непрерывного и равномерного ввода раствора фосфата в котловую воду.

Количество фосфатов при начале фосфатирования, необходимое для создания в котловой воде надлежащей концентрации фосфат-ионов, определяется по формуле:

$$A_1 = (V \cdot i) / 10q$$

где  $A_1$  – количество фосфатов в начале фосфатирования, кг;

$V$  – водяной объем котла,  $\text{м}^3$ ;

$i$  – нормируемый избыток фосфатов, мг/кг;

$q$  – содержание фосфат-ионов в техническом фосфате натрия ( для технического тринатрийфосфата обычно  $q=25\%$  ).

Количество фосфатов, необходимое для поддержания в работающих котлах надлежащего его избытка, в пересчете на фосфат-ион определяется по формуле:

$$A_2 = \frac{G}{10q} (28,5J_{\text{вп}} + 28,5J_{\text{вп}2} \cdot P + P \cdot i)$$

где  $A_2$  – расход технического фосфата, кг/час;

$G$  – паропроизводительность котла, т/час;

$J_{\text{пв}}$  – жесткость питательной воды, мг-экв/кг;

$P$  – продувка котла в долях от паропроизводительности, принятой за единицу;

$i$  – нормируемый избыток фосфатов;

$q$  – содержание фосфат-ионов в техническом фосфате, %;

28,5 – эквивалентная масса фосфат-ионов при образовании гидроксилпатита.

Количество  $A_2$  при  $P=0,01$  (1%) и  $G=36$  т/час составит 0,027 кг/час. Питательная вода используется для выработки технологического пара.

Питательная вода котлов, необходимая для производства пара в печи парового риформинга, подпитывается восстановленным технологическим конденсатом и деминерализованной водой. Технологический конденсат собирается в сепараторе технологического конденсата при 40°C, и перекачивается в сборник конденсата для удаления растворенных газов, главным образом  $\text{CO}_2$ , метанола и аммиака, образующихся как побочные продукты в процессе риформинга и конверсии  $\text{CO}$ . Конденсат подогревается сырьевым водородом в теплообменнике технологического конденсата до температуры около 215°C и направляется в колонну, где разделяется под воздействием насыщенного водяного пара, поступающим непосредственно от паросборника риформинга. Загрязнения концентрируются в верхнем потоке колонны, который заново инжектируется в процесс на вход пароохладителя в качестве реагента. В процессе риформинга данные загрязнения разрушаются. Чистый конденсат выходит с низа колонны при температуре около

250°C и испаряется в испарительной емкости конденсата, обеспечивая часть пара для стрипинга, необходимого для производства питательной воды котлов. Жидкая фаза направляется в деаэратор.

Деминерализованная вода поступает с ТЭЦ, затем нагревается сырьевым водородом до 150°C и поступает в деаэратор. Смесь подогретой деминерализованной воды и конденсата отделяется от растворенных газов и достигает требуемого качества для производства пара высокого давления, для чего в деаэратор подается пар из испарителя технологического конденсата.

Питательная вода котлов используется в качестве хладагента изотермического реактора СО.

Установка может производить водяной пар с температурой 247°C и давлением около 38 кгс/см<sup>2</sup> путем утилизации тепла дымовых газов печи риформинга, а также тепла выходного потока риформинга.

Поток пара, после использования в качестве греющей среды для сырьевой смеси в предварительном сырьевом подогревателе, разделяется на два потока: первый экспортируется в заводскую сеть после регулирования температуры и снижения давления в качестве пара высокого давления, второй используется в качестве технологического пара в пароохладителях процессов предрифформинга и риформинга.

Постоянные и периодические продувки из паросборника направляются в продувочную емкость, где испаренный водяной пар используется в качестве стрипингового агента в деаэраторе, а сконденсировавшаяся жидкость охлаждается в продувочном холодильнике охлаждающей водой и затем сбрасывается в систему стоков.

## **Выводы**

Таким образом, вышеизложенный вариант работы установки значительно расширит сырьевую базу данного процесса путём вовлечения в сырьё пропан-бутановую, гексановую фракции, а так же заводской топливный и отдувочный, с блока короткоцикловой адсорбции, газы.

## **Список используемых источников**

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Учебное пособие. Уфа: Гилем, 2002. 671 с.
2. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. М.: Химия, 1979. 337 с.
3. Технология разделения углеводородных газов / Дронин А.П.[и др.] М.: Химия, 1975. 65 с.
4. Якоменко Л.М. Производство водорода, кислорода, хлора и щелочей. М.: Химия, 1981. 354 с.
5. Производство и выделение водорода и газов нефтепереработки / Варшавский О.М.[и др.] М.: Химия, 1991.388 с.
6. Процессы получения водорода из сухих и водородсодержащих газов нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов и пути проектирования промышленных установок / Гройсман С.А.[и др.] М.: УНИИнефтехим, 1970. 70 с.
7. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение / Гамбург В.П.[и др.] М.: Химия, 1989. 672 с.

## References

1. Ahmetov S.A. Tehnologija glubokoj pererabotki nefti I gaza. Uchebnoe posobie. Ufa: Gilem, 2002. 671 s. [in russian].
2. Suhanov V.P. Kataliticheskie processy v neftepererabotke. M.: Himija, 1979. 337 s. [in russian].
3. Tehnologija razdelenija uglevodorodnyh gazov./Dronin A.P. [i dr.] M.: Himija, 1975. 65 s. [in russian].
4. Jakomenko L.M. Proizvodstvo vodoroda, kisloroda, hlora i shelochej. M.: Himija, 1981. 354 s. [in russian].
5. Proizvodstvo I vydelenie vodoroda I gazov neftepererabotki. /Varshavskij O.M. [i dr.] M.: Himija, 1991. 388 s. [in russian].
6. Processy poluchenija vodoroda iz suhij I vodorodsoderzhashih gazov neftepererabatyvajushih I neftehimicheskij zavodov I puti proektirovanija promyshlennyh ustanovok. /Grojsman S.A. [i dr.] M.: UNIneftehim, 1970. 70 s. [in russian].
7. Vodorod. Svoystva, poluchenie, hranenie, transportirovanie, primenenie. / Gamburg V.P. [i dr.] M.: Himija, 1989. 672 s. [in russian].

## Сведения об авторах

### Information about authors

Гильмутдинов А.Т., д-р техн. наук, профессор кафедры «Технология нефти и газа», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

A.T. Gilmutdinov, Doctor of Technical Sciences, Professor of the Chair “The Technology of Oil and Gas”, FSBEI of HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

Николайчук М.И., магистрант, группа МТП 21-12-01, ФГБОУ  
ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

M.I. Nikolaychuk, Graduate Student, a Group of MTP 21-12-01,  
FSBEI of HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

Бессарабов Р.З., магистрант, группа МТП 21z-12-01, ФГБОУ  
ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

R.Z. Bessarabov, Graduate Student, a Group of MTP 21z-12-01,  
FSBEI of HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

e-mail: Roman-bessarabov@yandex.ru