

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033713**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.11.19

(21) Номер заявки
201792339

(22) Дата подачи заявки
2012.07.26

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

(54) **СИСТЕМА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БОГАТЫХ ВОДОРОДОМ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ**

(31) **11175356.2**

(32) **2011.07.26**

(33) **EP**

(43) **2018.07.31**

(62) **201490336; 2012.07.26**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**СТАМИКАРБОН Б.В. ЭКТИНГ
АНДЕР ДЗЕ НЕЙМ ОФ ЭМТИ
ИННОВЕЙШН СЕНТЕР (NL)**

(72) Изобретатель:
**Иакваньелло Газано, Пало Эмма,
Контальдо Палма (IT)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) **RU-C2-2265920
EP-A1-2233432
US-B2-7569085**

(57) Изобретение относится к способу производства водородсодержащей газовой смеси, включающему следующие стадии: (i) получение предварительно нагретой смеси, включающей ископаемое топливо, предпочтительно метан, и пар, (ii) проведение адиабатической реакции между ископаемым топливом и паром в присутствии катализатора, где образуется смесь продуктов первой реакции, включающая метан, водород и диоксид водорода, и (iii) проведение реакции риформинга с участием кислорода в присутствии катализатора между указанной смесью продуктов первой реакции и кислородсодержащим потоком, где кислородсодержащий поток содержит по меньшей мере 40 об.% кислорода, в результате чего образуется смесь продуктов второй реакции, включающая водород и монооксид углерода. Изобретение также относится к системе, пригодной для производства водорода из подаваемого углеводорода в соответствии с изобретением.

B1

033713

033713

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к области производства богатых водородом газовых смесей, таких как синтез-газ и, конкретнее, к производству водорода и водородсодержащих смесей путем парового риформинга углеводородного сырья.

Уровень техники изобретения

Паровой риформинг - это хорошо известный способ генерации смесей водорода и монооксида углерода из легкого углеводородного сырья, которые, в свою очередь, можно использовать для синтеза метанола или синтеза Фишера-Тропша или, далее, для производства водорода. Вследствие сильной эндотермичности реакция парового риформинга требует высокой температуры реакции ($>750^{\circ}\text{C}$), и ее обычно осуществляют при подаче тепла в смесь пара и исходного углеводорода в контакте с подходящим катализатором, как правило, на основе никеля. Катализатор обычно находится в трубках, которые помещают в печь, которую нагревают при сгорании топлива, что обеспечивает теплоту для реакции риформинга.

Благодаря высокой энергоемкости способа парового риформинга в отрасли производства водорода предпринимаются попытки повышения его полезной теплоотдачи. Известно, что полезная теплоотдача улучшается при снижении общего молярного отношения количеств пара и углерода. Однако один из технических барьеров для снижения этого отношения до значений менее 2,0 - это то, что на катализаторе риформинга образуется углерод (или кокс, или сажа), особенно в риформерах с верхним обогревом. Следует предотвращать образование углерода по двум основным причинам: (i) его осаждение на активные участки катализатора приводит к деактивации; (ii) рост углеродного осадка может вызвать полную блокировку трубок риформера, что приводит к формированию горячих участков и перегреву трубок.

Несмотря на широкое распространение парового риформинга, он все еще обладает рядом недостатков, в частности, связанных с его высокой энергоемкостью и значительным количеством выделяемых парниковых газов (GHG), таких как CO_2 , во время сжигания части исходного метана для поддержания глобального эндотермического баланса реакции парового риформинга.

Один из подходов к преодолению, по меньшей мере частично, указанных недостатков заключается в применении автотермического риформинга вместо парового риформинга. Автотермический риформинг (ATR) - это сочетание частичного окисления и парового риформинга, где экзотермическая теплота частичного окисления поставляет необходимую энергию для эндотермической реакции парового риформинга. Как правило, это осуществляют в стандартном, двухзонном реакторе ATR. В первой зоне, как правило, снабженной горелкой, сырье частично окисляется кислородом или воздухом, где потребляется большая часть, если не весь, молекулярный кислород. Высвобождение тепла в реакции окисления может повышать температуру газа до $1200\text{--}1300^{\circ}\text{C}$. Реакцию окисления часто осуществляют в свободном объеме, не содержащем катализатора. Затем горячие газы протекают через слой катализатора риформинга, где эндотермическая реакция между непрореагировавшими углеводородами и водой приводит к образованию смеси, содержащей CO и H_2 в желательном соотношении.

Применение автотермического риформинга, например, известно из патента США US 6375916 B2. Эта публикация относится к бессажному автотермическому риформингу исходного углеводорода, содержащего тяжелые углеводороды. Система включает предварительный риформер перед автотермическим риформером. Автотермический риформинг осуществляют в зоне сгорания с горелкой и затем в каталитической зоне с неподвижным слоем катализатора парового риформинга. В зоне сжигания с горелкой, где протекают термические реакции, нельзя исключить возможность коксообразования.

Международная заявка WO 00/78443 A1 описывает способ генерации потока чистого водорода для применения в топливных элементах. Зона генерации водорода содержит (i) зону предварительного риформинга; (ii) зону частичного окисления; (iii) зону риформинга и (iv) зону конверсии водяного газа. Зоны частичного окисления и парового риформинга физически разделены, но остаются в термическом контакте. Также в реактор частичного окисления подается воздух для обеспечения того, чтобы общая рабочая температура установки была не выше 700°C .

В международной заявке WO 2006/097440 A1 описан способ производства водорода, включающий стадии: (i) предварительного риформинга исходного углеводорода; (ii) нагрева смеси до температуры выше 650°C ; (iii) некаталитического частичного окисления при контакте с источником кислорода. Некаталитическое частичное окисление осуществляют для снижения потребления кислорода.

В патенте США US 2006/0057060 A1 описан способ производства синтез-газа из углеводородов, включающий: (i) стадию предварительного риформинга; (ii) стадию окислительного риформинга в каталитическом реакторе с керамической мембраной, снабженном мембраной для выделения кислорода из воздуха; (iii) стадию предварительного нагрева различных технологических потоков. Мембранное выделение кислорода из воздуха позволяет использовать воздух при низком давлении как источник кислорода вместо высокочистого кислорода при высоком давлении, что приводит к большим затратам.

В патенте США US 2001/0051662 описан предварительный риформер, применяемый для снижения содержания тяжелых углеводородов в природном газе. Получаемая смесь затем превращается в синтез-газ в соотношении $\text{H}_2:\text{CO}$, равном 2:1, и без заметного формирования сажи в стандартном автотермическом риформере. Затем синтез-газ используют для производства высших углеводородов в синтезе Фишера-Тропша.

Несмотря на всю имеющуюся информацию, основные недостатки существующей технологии заключается в (i) применении более высокой температуры реакции для получения постоянной конверсии углеводорода, что влияет на селективность в отношении водорода и монооксида углерода; (ii) присутствию зоны сгорания в печи, где может формироваться углерод.

Таким образом, желательно обеспечить способ каталитической конверсии исходного углеводорода с высокой степенью гибкости в отношении подбора сырья и сниженным формированием сажи, что одновременно обеспечивает повышение полезной теплоотдачи совокупного процесса и производства водорода, а также снижению размера установки благодаря отсутствию внешних горелок.

Краткое изложение сущности изобретения

Для лучшего осуществления указанных целей настоящее изобретение содержит в одном из вариантов способ производства водородсодержащей газовой смеси, включающий следующие стадии:

(i) подготовка предварительно нагретой смеси, включающей ископаемое топливо, предпочтительно метан, и пар,

(ii) осуществление адиабатической реакции между ископаемым топливом и паром в присутствии катализатора, в которой образуется смесь продуктов первой реакции, содержащая метан, водород и диоксид углерода, и

(iii) осуществление реакции риформинга с участием кислорода в присутствии катализатора между указанной смесью продуктов первой реакции и кислородсодержащим потоком, где кислородсодержащий поток содержит по меньшей мере 40 об.% кислорода и где образуется смесь продуктов второй реакции, содержащая водород и монооксид углерода.

Изобретение в другом варианте относится к системе, пригодной для производства водорода из подаваемого углеводорода, включающей блок гидродесульфурирования (HDS) для удаления соединений серы из подаваемого углеводорода, где данный блок соединен с адиабатическим предварительным риформером для конверсии десульфурированного сырья и пара в смесь продуктов первой реакции, включающей метан, водород и диоксид углерода, где предварительный риформер соединен с каталитическим реактором для каталитического риформинга смеси продуктов первой реакции с участием кислорода, где при этом каталитический реактор также снабжен входным отверстием для кислородсодержащего газа и выходным отверстием для получаемой смеси продуктов второй реакции, содержащей водород и монооксид углерода, где при этом каталитический реактор соединен с теплообменником для охлаждения синтез-газа, где теплообменник соединен с реактором конверсии водяного газа (WGS), где реактор конверсии снабжен выходным отверстием для водородсодержащей смеси продуктов третьей реакции.

Краткое описание чертежей

На чертеже показано схематическое изображение предпочтительного варианта осуществления изобретения, в котором за единственной стадией предварительного риформинга следует стадия реакции риформинга с участием кислорода.

Подробное описание сущности изобретения

Способ в соответствии с настоящим изобретением начинается с подготовки предварительно нагретой газовой смеси, содержащей ископаемое топливо и пар. Под ископаемым топливом здесь понимают углеродсодержащий материал из природного топлива и предпочтительно газообразный материал, такой как природный газ, метан, этан, пропан, бутан и смеси, содержащие указанные соединения. В настоящем изобретении применяется предпочтительно природный газ или метан. Природный газ содержит, главным образом, метан с типичным содержанием 0-20% высших углеводородов (прежде всего этана). Под высшими углеводородами имеются в виду углеводороды по меньшей мере с двумя атомами углерода. Природный газ, содержащий большие количества высших углеводородов, такие как 5-15 об.%, также соответствует настоящему изобретению. Природный газ подается на вход установки, как правило, при манометрическом давлении до 25 бар, предпочтительно в диапазоне 10-15 бар. В альтернативном варианте осуществления ископаемое топливо содержит 85-95 об.% метана.

Газовую смесь требуется предварительно нагревать, поскольку последующую стадию предварительного риформинга осуществляют в адиабатических условиях. Входная температура газовых смесей составляет предпочтительно по меньшей мере 300 и до 600°C, предпочтительно в диапазоне 350-550°C. Более предпочтительно входная температура газовой смеси находится в диапазоне 400-500°C. В предпочтительном варианте осуществления теплота для предварительного нагрева, по меньшей мере частично, обеспечивается другой стадией способа в той же системе, например стадией охлаждения. Таким образом, тепловая интеграция технологической схемы далее обеспечивает вклад в повышение полезной теплоотдачи системы.

Перед стадией предварительного риформинга ископаемое топливо также можно подвергнуть десульфуризации в секции десульфуризации, которая обычно содержит каталитический конвертер для гидrogenизации соединений серы до H₂S и адсорбент для H₂S, как правило, оксид цинка.

В следующей стадии предварительно нагретую смесь подают в предварительный риформер, в котором проводят адиабатическую реакцию между ископаемым топливом и паром в присутствии катализатора риформинга, где образуется смесь продуктов первой реакции, включающая метан, водород и оксид углерода. В предварительном риформере, который, как правило, представляет собой реактор с непод-

вижным слоем катализатора, работающий адиабатически с катализаторами на основе никеля или кобальта, высшие углеводороды подвергаются конверсии до метана и оксидов углерода. Входная температура стадии предварительного риформинга, как правило, находится в диапазоне от 300 до 600°C и предпочтительно от 400 до 500°C. Катализаторы, пригодные для этой реакции, известны экспертам и представляют собой, например, катализаторы, описанные в работе "Chemical Process Technology" ("Технология химических процессов" Якоба А. Мулейна (Jacob A. Moulijn), Михиэля Маккее (Michiel Makkee), Аннелис ван Дипен (Annelies van Diepen) (2001) издательства John Wiley & Sons, Ltd. Катализаторы, пригодные для стадии предварительного риформинга, содержат от 30 до 50 вес.% по меньшей мере одного металла из группы, включающей никель, кобальт и их смеси, и первую подложку, содержащую от 50 до 70 вес.% по меньшей мере одного из веществ: оксида алюминия и алюмината кальция. Катализатор может быть допирован калием в количестве от 0.5 до 3 вес.%.

Применение предварительного риформера обеспечивает многочисленные преимущества, включая (i) снижение вероятности коксообразования на основном катализаторе риформинга при конверсии большинства тяжелых углеводородов, присутствующих в подаваемом потоке; (ii) снижение загрузки основного катализатора риформинга при превращении части метана, присутствующего в подаваемом потоке; (iii) снижение соотношения пара и природного газа, требуемого для реакции риформинга; (iv) обеспечение гибкости при переработке исходного природного газа из различных источников; (v) предварительный нагрев исходной газовой смеси до более высокой температуры перед ее введением в главный риформер; (vi) повышение времени жизни как катализатора риформинга, так и трубок.

После стадии предварительного риформинга смесь продуктов первой реакции подвергается риформингу с участием кислорода (OAR) в присутствии катализатора. Важно проводить реакцию окислительного риформинга в присутствии катализатора, т.е. в одной зоне реактора, а не с применением, как обычно, стандартного двухзонного реактора ATR, где процесс сначала осуществляют в зоне сгорания (окисления) без катализатора, как правило, до того, как потребляется весь кислород, а затем - в каталитической зоне, где протекают реакции риформинга без кислорода. "В одной зоне реактора" означает, что реакция сырья до предварительного риформинга с кислородом протекает непосредственно в присутствии катализатора и, таким образом, в единственной зоне реактора. В этом отличие от реакторов ATR, которые представляют собой многозонные реакторы, в которых в различных зонах условия различные, как: состав газа-реагента, температура, наличие катализатора и т.д. Преимущество применения OAR заключается в том, что при введении в исходную смесь для риформинга некоторое количество кислорода непосредственно внутри каталитического реактора выделяется энергия, необходимая для поддержания эндотермичности реакций парового риформинга, что позволяет заменить внешние горелки.

Использованный процесс OAR отличается от автотермического риформинга (ATR) и каталитического частичного окисления (CPO). Различие между ATR и OAR, например, как указано ранее, заключается в том, что реактор ATR снабжен горелкой, и реакция происходит в двух зонах реактора в присутствии либо кислорода, либо катализатора, тогда как OAR протекает в одной зоне реактора, где присутствуют и кислород, и катализатор.

Различия между CPO и OAR также известны экспертам. Например, условия реакций, выбранные в CPO, обычно такие, при которых образуется, главным образом, CO. В реактор CPO, как правило, подается меньшее количество пара, как правило, с молярным отношением H_2O/C приблизительно меньше 0,8. В способе OAR используют более высокие отношения H_2O/C . Типичные диапазоны для молярных отношений H_2O/C в риформинге с участием кислорода составляют 1,2-2,2, предпочтительно 1,4-2,0, более предпочтительно 1,6-1,9, например около 1,8.

С учетом одинакового потребления O_2 , иначе говоря, того же молярного отношения O_2/C , равного 0,54, применение стадии OAR, совмещенной со стадией WGS, обеспечивает удельное производство H_2 около 10%, что выше, чем получаемое по схеме, включающей CPO с последующей стадией WGS. Для обеспечения того же удельного выхода H_2 , что и в OAR, в схеме с применением CPO требуется добавлять дополнительное количество пара до стадии конверсии водяного газа для эффективного применения этой стадии. Требуемое дополнительное количество пара в этом случае может быть на 25-45% выше, чем при применении CPO с последующей стадией WGS по сравнению с использованием OAR с последующей стадией WGS.

Другое отличие между OAR и CPO заключается в том, что выходная температура реактора OAR, как правило, ниже, чем в CPO. Это вызвано более высокой селективностью в отношении сгорания метана в CPO вследствие меньшего количества пара. В целом, это приводит к тому, что в OAR требуется менее дорогой материал по сравнению с CPO.

Стадия риформинга с участием кислорода предпочтительно является автотермической, что означает, что реакционная система является самоподдерживающейся в отношении тепла. В случае автотермичности подаваемые соотношения O_2/C и H_2O/C таковы, что теплота, выделяемая в реакции окисления части топлива, достаточна для обеспечения теплоты, требуемой для реакции риформинга остального количества топлива.

Типичные катализаторы, применяемые на этой стадии, содержат оксидные подложки, на которые осаждают благородные металлы, такие как Rh, Ru, Ir, Pt и/или переходные металлы, такие как Ni, Fe, Co.

Оксидные подложки могут состоять из частиц или массивного материала с различной геометрической формой, такой как пена или соты. Хотя можно использовать воздух в качестве кислородсодержащего потока, особенно предпочтительно в настоящем изобретении использовать кислородсодержащие потоки, содержащие по меньшей мере 40 об.% кислорода, такие как обогащенный воздух или другие кислородсодержащие смеси. Предпочтительно поток включает по меньшей мере 60 об.%, более предпочтительно по меньшей мере 80 об.% и даже более предпочтительно по меньшей мере 90 об.% кислорода. В предпочтительном варианте осуществления применяется чистый кислород, содержащий по меньшей мере 95 об.%, предпочтительно по меньшей мере 99 об.% кислорода.

В результате стадии риформинга с участием кислорода в соответствии с изобретением формируется смесь продуктов второй реакции, включающая водород и монооксид углерода, также называемая синтез-газом (сингазом). Такой синтез-газ можно использовать сам по себе, например напрямую подавать на синтез метанола или синтез Фишера-Тропша. Однако предпочтительно использовать синтез-газ далее для производства водорода.

Таким образом, в предпочтительном варианте осуществления смесь сингаза охлаждают, а затем подают в реактор конверсии водяного газа. Охлаждение предпочтительно осуществляют при помощи системы теплообменников, где регенерированное тепло используют для повышения температуры других технологических потоков в системе, таких как генерация пара и/или сырье на стадии предварительного риформинга. После регенерации тепла охлажденный выходящий продукт находится при температуре от 200 до 500°C, более предпочтительно от 250 до 450°C. Затем выходящий продукт подают в реактор каталитической конверсии водяного газа (WGS), где монооксид углерода подвергается конверсии до дополнительного водорода и диоксида углерода.

В предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере часть водорода из смеси продуктов второй реакции отделяют перед реакцией конверсии водяного газа. Это отделение дополнительного водорода должно сдвигать равновесие и повышать производство H_2 . В другом предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере часть водорода выделяют из газовой смеси, получаемой в реакции конверсии водяного газа. Такое отделение водорода можно использовать как стадию, альтернативную адсорбции с перепадом давления (PSA), например, когда не требуется особой чистоты водорода. В этом варианте осуществления мембранное отделение обладает тем преимуществом, что это непрерывный процесс по сравнению с применением PSA, которая представляет собой квазинепрерывный процесс.

Реакцию WGS, как правило, осуществляют с использованием либо единственной стадии, либо многостадийного способа для достижения желательной степени и скорости конверсии. В многостадийном процессе стадии при высокой температуре (HTS) осуществляют при 300-450°C и, как правило, в присутствии катализатора на основе железа, такого как Fe/Cr. В HTS конверсии подвергается наибольшее количество CO. В следующей стадии, стадии при средней или низкой температуре (MTS или LTS), рабочая температура составляет около 180-280°C и, как правило, применяют катализатор на основе меди/цинка, нанесенный на оксид алюминия (Cu/Zn/Al). Типичные катализаторы выбирают из группы, включающей оксид железа, оксид хрома, оксид меди, оксид цинка и их смесь. Другие типы катализаторов конверсии включают медь, нанесенную на другие оксиды переходных металлов, такие как оксид циркония, цинк, нанесенный на оксиды переходных металлов или огнеупорные подложки, такие как оксид кремния или оксид алюминия, нанесенную платину, нанесенный рений, нанесенный палладий, нанесенный родий или нанесенное золото.

Реакция конверсии немного экзотермическая, и часть тепла применяется во второй зоне теплообменника для предварительного нагрева исходного углеводорода, подаваемого в реактор гидродесульфурации.

Поток газа после реактора WGS, представляющий собой смесь продуктов третьей реакции, содержит, главным образом, водород и диоксид углерода. Этот поток можно очистить для получения потока очищенного водорода. Этот поток очищенного водорода предпочтительно содержит более 90 об.%, более предпочтительно более 95 об.% водорода. Очистку проводят, например, путем мембранного разделения или путем адсорбции с перепадом давления (PSA), когда требуется высокочистый водород. В случае применения PSA поток очищенного водорода предпочтительно содержит более 99 об.% водорода.

Предпочтительно полный способ адиабатического предварительного риформинга с последующим OAR и WGS можно осуществить при (i) низких соотношениях пар/углерод, что снижает потребление пара и требуемый расход энергии при работе установки; (ii) более высокой скорости в газовом пространстве и (iii) в отсутствие внешних горелок, что снижает общий размер стационарного оборудования. Причина большого размера типичной установки парового риформинга заключается в значительном физическом расстоянии между трубками реактора и горелками во избежание повреждения трубок реактора при набросе факела. Типичное расстояние может составлять 1-2 м. Вся система заключена в (облицованное кирпичом) здание, которое, таким образом, становится довольно большим. Настоящее изобретение позволяет значительно снизить размер стационарного оборудования, поскольку в части риформинга не используются горелки.

В другом варианте настоящее изобретение относится к системе, пригодной для производства водорода из подаваемого углеводорода, включающей блок гидродесульфурования (HDS) для удаления со-

единений серы из подаваемого углеводорода, где данный блок соединен с адиабатическим предварительным риформером для конверсии десульфурованного сырья и пара в смесь продуктов первой реакции, включающей метан, водород и диоксид углерода, где предварительный риформер соединен с каталитическим реактором для каталитического риформинга с участием кислорода смеси продуктов первой реакции, где каталитический реактор также снабжен входным отверстием для кислородсодержащего газа и выходным отверстием для получаемой смеси продуктов второй реакции, содержащей водород и монооксид углерода, где каталитический реактор соединен с теплообменником для охлаждения синтез-газа, где теплообменник соединен с реактором конверсии водяного газа (WGS), где реактор конверсии снабжен выходным отверстием для водородсодержащего потока. Кислородсодержащий газ может, например, представлять собой воздух или обогащенный кислородом воздух. В случае воздуха указанное отверстие в каталитическом реакторе может быть простым отверстием для поступления воздуха. При использовании обогащенного воздуха входное отверстие, как правило, соединено с системой производства обогащенного воздуха.

В предпочтительном варианте осуществления также применяется теплообменник для охлаждения смеси продуктов второй реакции для нагрева воды для генерации пара и/или подачи углеводорода в блок HDS. Таким образом, обеспечивается тепловая интеграция технологической схемы, которая далее обеспечивает вклад в повышение полезной теплоотдачи системы.

В другом предпочтительном варианте осуществления система включает дополнительно по меньшей мере один мембранный сепаратор для отделения водорода, размещенный между предварительным риформером и каталитическим реактором и/или между каталитическим реактором и реактором WGS и/или помещенный после реактора WGS. В еще одном предпочтительном варианте осуществления система включает два и более предварительных риформера. Предпочтительно система также включает блок PSA для очистки водородсодержащего потока, где блок PSA находится после реактора WGS.

Настоящее изобретение далее описано в связи с конкретным вариантом осуществления и со ссылкой на чертеже, но изобретение не ограничено им, а только формулой изобретения. Любые ссылки в формуле изобретения не следует рассматривать как ограничивающие область изобретения. Описанные чертежи являются схематическими и неограничивающими. При использовании термина "включает" в настоящем описании и формуле изобретения он не исключает другие элементы или стадии.

На чертеже исходный поток газообразного ископаемого топлива (1) смешивают с рециркулирующим водородом (2) и предварительно нагревают (3), а затем его вводят в реактор десульфуризации (HDS) для удаления соединений серы до содержания менее 10 ppm, предпочтительно менее 0.1 ppm.

Десульфурованное сырье (4) смешивают с перегретым паром (5), а затем предварительно нагревают (6), как правило, при соотношении пара и углерода от 1 до 6, предпочтительно от 2 до 4, и подают (7) на стадию каталитического предварительного риформинга при температуре от 300 до 600°C, предпочтительно от 400 до 500°C. Катализаторы, пригодные для стадии предварительного риформинга, представляют собой катализаторы, содержащие от 30 до 50 вес.% по меньшей мере одного металла из группы, включающей никель, кобальт и их смеси, и первая подложка, содержащая от 50 до 70 вес.% по меньшей мере одного из веществ: оксида алюминия и алюмината кальция. Катализатор может быть допирован калием в количестве от 0,5 до 3 вес.%.

Выходящий продукт из реактора предварительного риформинга (8) с типичным составом около 31 об.% CH₄, около 3 об.% CO₂, около 7 об.% H₂, около 59 об.% H₂O находится при температуре от 250 до 550°C, предпочтительно между 350 и 450°C, смешивается с богатой кислородом смесью (9) при температуре в диапазоне от 25 до 300°C, предпочтительно при 100-200°C, и подается в реактор каталитического риформинга с участием кислорода.

Реактор риформинга с участием кислорода может работать при соотношении пар/углерод в диапазоне 0,3-3,0, предпочтительно в диапазоне от 1,5 и 2,0, и при соотношении кислород/углерод в диапазоне 0.4-1.0, предпочтительно в диапазоне 0,5-0,7. Температура сингаза на выходе реактора риформинга (10) с участием кислорода составляет 800-1200°C, предпочтительно между 900 и 1050°C. Типичные катализаторы, применяемые на этой стадии, содержат оксидные подложки, на которые осаждают благородные металлы, такие как Rh, Ru, Ir, Pt, и/или переходные металлы, такие как Ni, Fe, Co. Оксидные подложки могут состоять из частиц или массивного материала с различной геометрической формой, такой как пена или соты.

Выходящий продукт после стадии (10) каталитического риформинга с участием кислорода, как правило, содержит менее 1 об.% метана, около 13 об.% монооксида углерода, около 42 об.% водорода. Имеет место равновесие между диоксидом углерода и водой. Выходящий продукт протекает через систему теплообменников, где происходит регенерация тепла, что повышает температуру технологических потоков, таких как поток при генерации пара и исходный поток на стадии предварительного риформинга. После регенерации тепла охлажденный выходящий продукт (11) при температуре от 200 до 500°C, более предпочтительно от 300 до 400°C, подается в реактор для каталитической конверсии водяного газа, где монооксид углерода превращается в дополнительный водород и диоксид углерода. Реакция конверсии немного экзотермическая, и часть тепла применяется во второй зоне теплообменника для предварительного нагрева исходного углеводорода, подаваемого в реактор гидродесульфурации. Получается богатая

водородом смесь с содержанием монооксида углерода менее 4 об.%, и в то же время повышается на 23% молярная скорость потока водорода на стадии конверсии водяного газа.

В отношении традиционной схемы с применением реактора парового риформинга реактор риформинга с участием кислорода в соответствии с настоящим изобретением обеспечивает (i) снижение на 33% потребления пара; (ii) снижение с 6 до 22% удельного потребления природного газа (по сравнению с реактором парового риформинга, работающим при выходной температуре 900 или 800°C) и (iii) снижение на 4% в удельном количестве выделяемого CO₂. Кроме того, присутствие блока предварительного риформинга перед реактором риформинга с участием кислорода приводит к снижению на 2% потребления кислорода и на 3% в удельном потреблении природного газа.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Система для производства водорода из подаваемого углеводорода способом, включающим (i) предварительный нагрев смеси, включающей ископаемое топливо и пар, (ii) осуществление адиабатической реакции между ископаемым топливом и паром в присутствии катализатора с образованием смеси продуктов первой реакции, содержащей метан, водород и диоксид углерода, (iii) осуществление реакции риформинга с участием кислорода в присутствии катализатора между указанной смесью продуктов первой реакции и кислородосодержащим потоком с образованием смеси продуктов второй реакции, содержащей водород и монооксид углерода, (iv) охлаждение смеси продуктов второй реакции с последующей подачей указанной смеси в реактор конверсии водяного газа и (v) проведение реакции конверсии водяного газа, в которой формируется содержащая водород смесь продуктов третьей реакции, причем указанная система включает блок гидродесульфурирования (HDS) для удаления соединений серы из подаваемого углеводорода, где данный блок соединен с адиабатическим предварительным риформером для конверсии десульфурированного сырья и пара в смесь продуктов первой реакции, включающей метан, водород и диоксид углерода, где предварительный риформер соединен с каталитическим реактором для каталитического риформинга смеси продуктов первой реакции с участием кислорода, где данный каталитический реактор для каталитического риформинга смеси продуктов первой реакции с участием кислорода имеет одну реакционную зону, сконструированную с возможностью присутствия как кислорода, так и катализатора, и где данный каталитический реактор также снабжен входным отверстием для кислородсодержащего газа и выходным отверстием для получаемой смеси продуктов второй реакции, содержащей водород и монооксид углерода, где при этом каталитический реактор соединен с теплообменником для охлаждения синтез-газа, где теплообменник соединен с реактором конверсии водяного газа (WGS), причем реактор конверсии снабжен выходным отверстием для водородсодержащей смеси продуктов третьей реакции.

2. Система по п.1, в которой теплообменник для охлаждения смеси продуктов второй реакции также применяется для нагрева воды для генерации пара и/или углеводородного сырья, подаваемого в блок HDS.

3. Система по п.1 или 2, дополнительно включающая по меньшей мере один мембранный сепаратор для отделения водорода, размещенный между каталитическим реактором и реактором WGS.

4. Система по любому из пп.1-3, дополнительно включающая по меньшей мере один мембранный сепаратор для отделения водорода, размещенный между предварительным риформером и каталитическим реактором и/или помещенный после реактора WGS.

5. Система по любому из пп.1-4, включающая два или более предварительных риформера.

6. Система по любому из пп.1-5, включающая блок PSA для очистки водородсодержащего потока, где блок PSA размещен после реактора WGS.

