

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038495**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.09.07

(21) Номер заявки
201792192

(22) Дата подачи заявки
2016.03.31

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

(54) СПОСОБ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ РИФОРМИНГА

(31) **РА 2015 00214**

(32) **2015.04.08**

(33) **DK**

(43) **2018.05.31**

(86) **PCT/EP2016/057092**

(87) **WO 2016/162263 2016.10.13**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
**Мортенсен Петер Мёльгаард, Ёстберг
Мартин (DK)**

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(56) **WO-A1-9906138**
US-A1-2009101008
ZOU J. ET AL.: "CO₂-Selective Water
Gas Shift Membrane Reactor for Fuel
Cell Hydrogen Processing", INDUSTRIAL
& ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH,
AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol.
46, no. 8, 11 April 2007 (2007-04-11), pages
2272-2279, XP002571135, ISSN: 0888-5885, DOI:
10.1021/IE0611453 [retrieved on 2006-12-20] the
whole document

LIMA A.A.G. ET AL.: "Composition effects
on the activity of Cu-ZnO-Al₂O₃ based catalysts
for the water gas shift reaction: A statistical
approach", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL,
ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 171,
no. 1, 29 June 1998 (1998-06-29), pages 31-43,
XP004271466, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/
S0926-860X(98)00072-6 the whole document
WO-A1-2004069739
US-A1-2012014852

(57) Изобретение относится к способу для осуществления реакции, в которой поток углеводородов является реагирующим газом, а богатый водородом синтез-газ является продуктом реакции, в устройстве для риформинга, при этом устройство для риформинга содержит реакционную камеру, причем указанная реакционная камера содержит полупроницаемую мембрану, и нагревательный реактор для нагрева реакционной камеры, причем а) поток углеводородов подают в устройство для риформинга и приводят в контакт с материалом-катализатором для катализа реакции парового риформинга метана и катализа реакции конверсии водяного газа в реакционной камере так, что б) в ходе реакции CO₂ проходит через полупроницаемую мембрану, и с) давление в реакционной камере составляет от 15 до 50 бар и.д., и причем в ходе парового риформинга температура в устройстве для риформинга составляет менее 800°C.

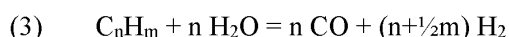
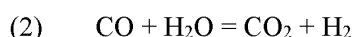
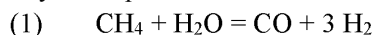
038495 B1

038495 B1

Изобретение относится к способу для осуществления реакции, в котором поток углеводородов является реагирующим газом, а богатый водородом синтез-газ является продуктом реакции, причем устройство для риформинга содержит реакционную камеру, причем указанная реакционная камера содержит полупроницаемую мембрану и нагревательный реактор для нагрева реакционной камеры.

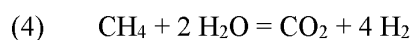
В настоящее время потребность в водороде во всем мире постоянно растет, в частности на нефтеперерабатывающих предприятиях, где водород используют для снижения содержания серы, а также для технологий глубокой переработки. В рамках определенного нефтеперерабатывающего предприятия огневая печь в установке по производству водорода является одним из компонентов, требующих наибольших затрат энергии. Следовательно, важно максимально увеличить эффективность производства водорода для снижения энергозатрат и объема углеродного следа установки по производству водорода.

В устройстве для риформинга, содержащем реакционную камеру, для осуществления реакций, где поток углеводородов является реагирующим газом, а богатый водородом синтез-газ является продуктом реакции, обычно происходят следующие реакции:



Реакция (3) происходит только в том случае, если исходный газ содержит высшие углеводороды.

Комбинация реакции (1) риформинга и реакции (2) конверсии водяного газа представляет собой следующую реакцию:



Документ WO 2007/142518 относится к реакторному устройству и способу для осуществления реакции, где продуктом реакции является водород. Реакторное устройство содержит реакционную камеру для осуществления реакции, где продуктом реакции является водород (H_2). Реакторное устройство содержит камеру сгорания и проницаемую для водорода мембрану, которая предусмотрена между реакционной камерой и камерой сгорания. В камере сгорания предусмотрен канал подачи для подачи текучей среды, содержащей кислород (O_2), такой как воздух, в камеру сгорания.

Документ US 8163065 относится к мембране, проницаемой для диоксида углерода. Мембрана содержит корпус с первой стороной и противоположной второй стороной, и корпус выполнен с возможностью пропускания диоксида углерода с одной стороны на вторую сторону. В документе US 8163065 описано (колонка 10, строки 43-51), что указанная мембрана, проницаемая для диоксида углерода, может применяться для парового риформинга метана. Тем не менее, при таком применении режимы системы могут быть ограничены функционированием лишь при низком давлении, и при газификации топлива, содержащего большее количество углерода, такого как биомасса, нефть, уголь или древесный уголь, с использованием кислорода или пара в газообразном продукте может быть более высокая концентрация диоксида углерода, чем необходимо для использования высокотемпературной мембраны и мембраны высокого давления.

Задачей настоящего изобретения является предоставление способа увеличения производства водорода из углеводородного реагирующего газа. При этом важным является снижение затрат при эксплуатации устройства для риформинга, а также снижение капитальных затрат при эксплуатации устройства для риформинга.

Устройство для риформинга содержит реакционную камеру для осуществления реакции, в которой поток углеводородов является реагирующим газом, а богатый водородом синтез-газ является продуктом реакции. Внутри реакционной камеры предусмотрена мембрана, кроме того, указанное устройство для риформинга также содержит нагревательный реактор для нагревания реакционной камеры. Мембрана представляет собой полупроницаемую мембрану, выполненную с возможностью пропускания через нее CO_2 . Реакционная камера содержит материал-катализатор, предусмотренный для катализа реакции парового риформинга метана и катализа реакции конверсии водяного газа. Устройство для риформинга выполнено с возможностью осуществления в реакционной камере реакции парового риформинга метана при давлении от около 15 до около 50 бар и.д. Полупроницаемая мембрана пропускает диоксид углерода и не пропускает прочие вещества, участвующие в реакции, такие как водород и CO .

Специалист сможет подобрать соответствующий материал-катализатор, предусмотренный для катализа реакции парового риформинга метана и катализа реакции конверсии водяного газа. Например, таким материалом-катализатором может быть катализатор риформинга на основе никеля с керамической подложкой на основе оксидов, например оксида алюминия, оксида магния или оксида кальция. В состав катализатора в качестве активной фазы также могут входить рутений и/или рений.

В качестве материала мембраны может использоваться любой подходящий мембранный материал, предпочтительно двухфазный керамический карбонатный мембранный материал. В качестве примера можно привести керамические фазы, такие как SDC ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$), LSCF ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) или LCGFA ($\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.1}\text{Ga}_{0.3}\text{Fe}_{0.6}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$), или карбонатную фазу смеси карбоната $\text{Li}/\text{Na}/\text{K}$. Мембрана на основе двухфазного керамического карбонатного материала является непористой мембраной, проницаемой

для CO_2 . CO_2 вступает в реакцию с ионами кислорода в мембране и затем может диффундировать в карбонатной фазе на сторону с недостатком CO_2 . Затем происходит перенос ионов кислорода на сторону с избытком CO_2 в оксидном керамическом материале. Такие мембраны обладают абсолютной селективностью в отношении CO_2 , если они достаточно герметичны, и они могут также применяться при эксплуатации при высоких температурах (до 1000°C).

Обычно функционирование риформеров осуществляется при среднем давлении, например при давлении от 15 до 50 бар и.д., для того, чтобы риформеры не имели неоправданно большие размеры. Когда на выходе из риформера богатый водородом газ подают при среднем давлении, необходимость в использовании отдельного компрессора для сжатия богатого водородом синтез-газа отсутствует. Тем не менее, с точки зрения условий реакции, такое давление в риформере не является предпочтительным. Специалистам известно о возможности применения в риформере мембран, проницаемых для водорода. Тем не менее, в таком случае богатый CO_2 газ, как правило, подают при среднем давлении, например 30 бар и.д., в то время как давление H_2 будет низким, например 1 бар.

При использовании в реакционной камере полупроницаемой мембраны, мембраны, выполненной с возможностью пропускания CO_2 , на выходе богатый водородом синтез-газ может подаваться при среднем давлении, соответствующем давлению в реакционной камере, в то время как CO_2 подают при давлении около 1 бар. Таким образом, на выходе богатый водородом синтез-газ может подаваться при среднем давлении без использования компрессора.

Если используемый материал-катализатор может применяться как для катализа реакции парового риформинга метана, так и для катализа реакции конверсии водяного газа, то в реакционной камере могут осуществляться реакция парового риформинга метана и реакция конверсии водяного газа. Комбинация реакции парового риформинга метана и реакции конверсии водяного газа представляет собой следующую реакцию (4) $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$. Если удаление монооксида углерода (CO) и диоксида углерода (CO_2) происходит уже в устройстве для риформинга, и если используемый материал-катализатор может применяться как для катализа реакции парового риформинга метана, так и для катализа реакции конверсии водяного газа, то исключается необходимость в использовании отдельного блока конверсии водяного газа и/или блока адсорбции при переменном давлении, или, по крайней мере, такие блоки могут быть уменьшены в размерах. Кроме того, в результате получают продукт, содержащий водород высокой степени чистоты, содержащий малые количества монооксида углерода и/или диоксида углерода или совсем не содержащий монооксид углерода и/или диоксид углерода.

Когда CO_2 проходит через мембрану, проницаемую для CO_2 , и выходит из устройства для риформинга, происходит сдвиг реакции (4) в сторону продукта (правая сторона реакции), следовательно, температура внутри устройства для риформинга может быть снижена по сравнению с ситуацией, когда CO_2 остается в реакционной камере, при сохранении того же уровня производства водорода. Кроме того, из-за сдвига реакции (4) в сторону продукта может быть удалено все количество CO , а также минимизирован проскок CH_4 . Еще одним преимуществом, помимо возможности снизить температуры реакции, является то, что в установке по производству водорода исключается необходимость в использовании отдельного блока конверсии водяного газа, или, по крайней мере, такой блок может быть уменьшен в размерах.

В целом, производство водорода относительно потребленного количества углеводородного реагирующего газа также повышается при использовании мембраны, проницаемой для CO_2 , в реакционной камере по сравнению с реакционным устройством, функционирующим при тех же условиях, но без мембраны. Кроме того, получают CO_2 , который является относительно чистым, имеющим потенциальную ценность продуктом или с легкостью может быть преобразован в такой продукт. Риформинг метана представляет собой реакцию, проходящую с поглощением большого количества теплоты, требующую большого количества энергии, и, как правило, это приводит к большому объему углеродного следа. В установках по производству водорода особенно большой объем углеродного следа получают, если атомы углерода, которые изначально входят в состав углеводородного сырья, не переходят в CO_2 -содержащий продукт (например, в установках по производству NH_3) или в часть углеродсодержащего продукта, которую получают далее по ходу процесса, а углерод, входивший в состав сырья, сбрасывается через трубу в атмосферу. Удаление CO_2 с помощью мембраны в устройстве для риформинга будет существенно способствовать уменьшению необходимого потребления тепла из-за более низкой температуры, требующейся для осуществления риформинга, а также из-за закономерного уменьшения эмиссии CO_2 . Кроме того, улавливание атомов углерода, содержащегося в углеводородном сырье, из продукта, богатого CO_2 , приводит к существенному дополнительному уменьшению углеродного следа для установок по производству водорода.

Очевидно, что устройства для риформинга не ограничиваются устройствами лишь с одной реакционной камерой, напротив, устройство для риформинга может содержать любое количество реакционных камер.

Мембрана устройства для риформинга может образовывать внутреннюю диффузионную камеру со входным отверстием для приема продувочного газа, предусмотренного для продувки CO_2 , распыленного в диффузионную камеру, через выходное отверстие из диффузионной камеры. Например, продувочным газом может быть N_2 или H_2O . Например, мембрана может быть размещена внутри реакционной камеры

в виде внутренней трубы так, что в ходе эксплуатации устройства для риформинга CO_2 будет диффундировать с внешней стороны внутренней трубы вовнутрь.

Мембрана устройства для риформинга может образовывать внутреннюю реакционную камеру и внешнюю диффузионную камеру, которая имеет входное отверстие для приема продувочного газа, при этом такой продувочный газ продувает CO_2 , который путем диффузии попал во внешнюю диффузионную камеру, через диффузионную камеру и из нее через выходное отверстие. Мембрана может быть размещена внутри, в виде внутренней трубы, в которой в этом случае размещен материал-катализатор, а внешняя диффузионная камера определяется пространством между внутренней трубой, образованной мембраной, и реакционной камерой. Изменение диаметра внутренней трубы, образованной мембраной, влияет на производство богатого водородом синтез-газа. Увеличение диаметра мембраны или диаметра внутренней трубы приведет к увеличению производства богатого водородом синтез-газа.

В устройстве для риформинга поток продувочного газа и поток реагирующего газа могут двигаться в противотоке. Расчеты показали, что если продувочный газ движется в противотоке с реагирующим газом, производство богатого водородом синтез-газа увеличивается (см. фиг. 5) по сравнению с вариантом, когда направление движения потока продувочного газа параллельно направлению движения потока реагирующего газа. Это происходит вследствие насыщения продувочного газа CO_2 , которое происходит, если направление движения потока продувочного газа параллельно направлению движения потока реагирующего газа. Такое насыщение не происходит при движении в противотоке.

Проницаемость мембраны, проницаемой для CO_2 , может составлять около $1 \text{ кмоль/м}^2/\text{ч/атм}$, предпочтительно более около $3 \text{ кмоль/м}^2/\text{ч/атм}$, более предпочтительно более около $8 \text{ кмоль/м}^2/\text{ч/атм}$. Проницаемость мембраны, проницаемой для CO_2 , значительно влияет на производство богатого водородом синтез-газа по меньшей мере до около $2 \text{ кмоль/м}^2/\text{ч/атм}$.

Мембрана может быть предусмотрена только в наиболее дальней по ходу процесса части реакционной камеры, например в наиболее дальней по ходу процесса половине реакционной камеры, в наиболее дальней по ходу процесса третьей части или в наиболее дальней по ходу процесса четвертой части реакционной камеры. Путем моделирования было показано, что интенсивное удаление CO_2 из передней по ходу процесса части реакционной камеры приводит к уменьшению производства богатого водородом синтез-газа, в частности, в том случае, если продувочный газ поступает в направлении, параллельном направлению движения потока реагирующего газа. Это обусловлено тем, что при удалении CO_2 в этой части происходит сдвиг реакции конверсии водяного газа по направлению к стороне реакции " $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ " (см. реакцию (4)), что приводит к удалению воды и, следовательно, к уменьшению потенциала для конверсии метана в реакции парового риформинга (см. реакцию (1)). Было обнаружено, что предпочтительно реализовать конструкцию, в которой мембрана, проницаемая для CO_2 , предусмотрена только в наиболее дальней по ходу процесса половине реакционной камеры, в наиболее дальней по ходу процесса третьей части или в наиболее дальней по ходу процесса четвертой части реакционной камеры. Расчеты показывают, что такая конструкция обеспечивает такую же эффективность, что и конструкция, при которой в аналогичной реакционной камере мембрана расположена по всей длине реакционной камеры для высоких значений проницаемости.

В ходе парового риформинга температура в устройстве для риформинга составляет менее около 800°C , предпочтительно около 700°C . При снижении рабочей температуры в устройстве для риформинга в ходе парового риформинга, например, с 950°C до менее около 800°C , например, около 700°C , можно достичь нескольких преимуществ.

Снижается количество теплоты, вырабатываемой нагревательным реактором. В случае если нагревательным реактором является реактор с огневом нагревом, то снижается интенсивность горения.

Снижаются габариты секции утилизации тепла, где происходит охлаждение выходящего потока из нагревательного реактора, из-за меньшего потребления тепла, вырабатываемого нагревательным реактором.

Требования к материалам для реакционной камеры становятся менее строгими, что позволяет сделать стенки реакционной камеры более тонкими и/или изготовить их из менее дорогостоящих материалов по сравнению с существующими реакционными камерами.

Устройство для риформинга может представлять собой риформер с огневом нагревом, риформер радиантного типа, конвекционный риформер, например теплообменный риформер или трубчатый байонетный риформер или автотермический риформер. В случае автотермического риформера нагревательный реактор и реакционная камера интегрированы в одну камеру.

Как было указано выше, настоящее изобретение относится к способу для осуществления реакции, в которой поток углеводородов является реагирующим газом, а богатый водородом синтез-газ является продуктом реакции, причем устройство для риформинга содержит реакционную камеру, причем указанная реакционная камера содержит полупроницаемую мембрану и нагревательный реактор. Поток углеводородов поступает в устройство для риформинга и контактирует с материалом-катализатором для катализа реакции парового риформинга метана и катализа реакции конверсии водяного газа в реакционной камере. В ходе этой реакции CO_2 проходит через полупроницаемую мембрану. Давление в реакционной камере составляет от около 15 до около 50 бар и.д. Например, давление в реакционной камере составляет 35 бар и.д.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения удаление CO_2 из реакционной камеры осуществляют непрерывно. В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения материал-катализатор также используют для катализа реакции конверсии водяного газа в реакционной камере.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения мембрана образует внутреннюю диффузионную камеру, причем в такую внутреннюю диффузионную камеру через входное отверстие подают продувочный газ, при этом такой продувочный газ продувает CO_2 , распыленный в диффузионную камеру, через выходное отверстие из диффузионной камеры. Например, мембрана может быть размещена внутри реакционной камеры в виде внутренней трубы так, что в ходе эксплуатации устройства для риформинга CO_2 будет диффундировать с внешней стороны внутренней трубы вовнутрь.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения поток продувочного газа и поток реагирующего газа движутся в противотоке. Расчеты показали, что если продувочный газ движется в противотоке с реагирующим газом, производство богатого водородом синтез-газа увеличивается (см. фиг. 5) по сравнению с вариантом, когда направление движения потока продувочного газа параллельно направлению движения потока реагирующего газа. Это происходит вследствие насыщения продувочного газа CO_2 , которое происходит, если направление движения потока продувочного газа параллельно направлению движения потока реагирующего газа. Такое насыщение не происходит при движении в противотоке.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения в ходе парового риформинга температура в устройстве для риформинга составляет менее около 800°C , предпочтительно около 700°C . При снижении рабочей температуры в устройстве для риформинга в ходе парового риформинга, например, с 950°C до менее около 800°C , например около 700°C , можно достичь нескольких преимуществ.

Снижается количество теплоты, вырабатываемой нагревательным реактором. В случае если нагревательным реактором является реактор с огневым нагревом, то снижается интенсивность горения. Снижаются габариты секции утилизации тепла, где происходит охлаждение выходящего потока из нагревательного реактора, из-за меньшего потребления тепла, вырабатываемого нагревательным реактором.

Требования к материалам для реакционной камеры становятся менее строгими, что позволяет сделать стенки реакционной камеры более тонкими и/или изготовить их из менее дорогостоящих материалов по сравнению с существующими реакционными камерами.

Под термином "среднее давление" подразумевают давление в диапазоне между обычными значениями, относящимися к терминам "низкое давление" и "высокое давление", где термин "низкое давление", как правило, означает давление 0-5 бар и.д., а термин "высокое давление", как правило, означает давление около 100 бар и.д. и выше. Таким образом, термин "среднее давление" означает давление в диапазоне 5-100 бар и.д.

Термин "бар и.д." относится к шкале давления, где точкой нулевого уровня является атмосферное давление; таким образом, он относится к давлению выше атмосферного.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 приведено схематическое изображение примера установки по производству водорода, на фиг. 2 - схематическое изображение примера устройства 20 для риформинга, на фиг. 3a-3d - схематические изображения примера реакционных камер устройства для риформинга согласно настоящему изобретению, на фиг. 4 - график, отражающий изменение температуры реактора в соответствии с вариантом осуществления реакционной камеры согласно изобретению в функциональной зависимости от эффективности мембраны в реакционной камере согласно изобретению, и на фиг. 5 - график, отражающий увеличение производства H_2 в функциональной зависимости от проницаемости мембраны для диоксида углерода в соответствии с вариантом осуществления реакционной камеры согласно изобретению.

Подробное описание чертежей

Варианты осуществления процесса и установки на фигурах приведены в качестве примера и не должны рассматриваться в качестве ограничения объема настоящего изобретения. На всех фигурах одинаковые номера позиций означают одинаковые элементы. Кроме того, следует отметить, что ориентация устройства для риформинга не ограничивается ориентацией, показанной на фиг. 2 и 3a-3d. Таким образом, вместо вертикальной ориентации устройство для риформинга может иметь горизонтальную ориентацию. Кроме того, при необходимости, подача сырья в устройство для риформинга может осуществляться снизу устройства, а не сверху.

На фиг. 1 приведено схематическое изображение установки 50 по производству водорода, содержащей блок 10 очистки сырья, риформер 20, блок 30 конверсии водяного газа и блок 40 адсорбции при переменном давлении.

Поток сырья 1 подают в блок 10 очистки сырья. В блоке 10 очистки сырья удаляют соединения серы и/или хлора и/или происходит насыщение олефинов, включая диолефины, в потоке углеводородного сырья. Поток сырья представляет собой поток углеводородов, например, поток смеси природного газа и метана (CH_4). Продуктом 2 реакции является водород (H_2).

Устройство также может содержать блок предварительного риформинга (не показан на фиг. 1) для парового риформинга всех высших углеводородов в сырье для обеспечения более стабильных и менее жестких эксплуатационных условий в устройстве для риформинга при осуществлении парового риформинга метана. При использовании предварительного риформера риск нагарообразования из-за присутствия высших углеводородов в реакционной камере устройства для риформинга снижается, и могут быть оптимизированы рабочие параметры, такие как, например, максимальный средний поток и температура. Кроме того, можно добиться улучшения тепловой интеграции и регенерации тепла, так как смесь углеводородов/пара, прошедшая предварительный риформинг, может предварительно нагреваться до высокой температуры (как правило, до 625-650°C) без опасности коксования в змеевике предварительного нагрева.

Паровой риформинг осуществляют в риформере 20. В ходе эксплуатации поток реагентов или поток подачи подают в реакционную камеру установки парового риформинга.

Риформер 20 представляет собой устройство для риформинга с одним или несколькими реакционными камерами, например с трубами для риформинга, где осуществляют реакцию парового риформинга метана. Так как реакция парового риформинга метана представляет собой реакцию, проходящую с поглощением большого количества теплоты, для нее требуется подача тепла, следовательно, одну или несколько реакционных камер размещают внутри нагревательного реактора для их нагрева. Для выработки тепла в нагревательный реактор подают топливо 4. Вместе с топливом 4 или через отдельное отверстие подачи в нагревательный реактор может подаваться поток окислителя, такого как кислород или атмосферный воздух.

Указанный риформер может представлять собой, например, риформер с огневым нагревом, например риформер с верхним или нижним нагревом, риформер радиантного типа, конвекционный риформер, теплообменный риформер или байонетный риформер.

В риформер 20 может также подаваться поток 3 отходящего газа из блока 40 адсорбции при переменном давлении (PSA). Такой поток 3 отходящего газа, как правило, содержит CO_2 , H_2 и CH_4 , и осуществляется его рециркуляция в нагревательный реактор риформера 20 для использования его энергетического потенциала. На фиг. 1 показано смешение потоков 3 и 4 в один поток 5. Тем не менее, допустимо, чтобы потоки 3 и 4 подавались в нагревательный реактор через отдельные отверстия.

Для осуществления конверсии водяного газа в дополнение к паровому риформингу метана в устройстве для риформинга расположен материал-катализатор. Исключается необходимость в использовании отдельного блока конверсии водяного газа, или, по крайней мере, такой блок может быть уменьшен в размерах, если такая реакция конверсии водяного газа, осуществляющаяся с использованием такого материала-катализатора в устройстве для риформинга, происходит с достаточной интенсивностью. Тем не менее, в качестве альтернативы, установка 50 может содержать отдельный блок 30 конверсии водяного газа. Блок 30 конверсии водяного газа может иметь меньшие габариты, чем обычные блоки конверсии водяного газа, если для осуществления конверсии водяного газа будет использоваться также катализатор в риформере 20.

В случае, если потоком сырья 1 является метан CH_4 , и если в риформере 20 происходит лишь частичная конверсия водяного газа, поток из риформера 20 содержит CO , CO_2 и H_2 . В случае, если происходит полная конверсия водяного газа, т.е. конверсия большей части CO в газе внутри реакционной камеры, выходящий поток из риформера содержит в основном диоксид углерода CO_2 и водород H_2 .

Поток из блока 30 конверсии водяного газа (или поток из объединенного блока 20 риформинга и конверсии водяного газа, если в установке 50 по производству водорода отсутствует отдельный блок конверсии водяного газа) содержит в основном диоксид углерода CO_2 и водород H_2 .

Поток из блока 30 конверсии водяного газа (или поток из объединенного блока 20 риформинга и конверсии водяного газа, если в установке 50 по производству водорода отсутствует отдельный блок конверсии водяного газа) подают в блок 40 адсорбции при переменном давлении (PSA), предназначенный для отделения диоксида углерода от водорода 2. Диоксид углерода удаляют из блока 40 PSA, и некоторое его количество подают обратно в виде потока 3 в нагревательный реактор риформера 2 для контроля температуры.

Несмотря на то, что на фиг. 1 показана установка по производству водорода, необходимо отметить, что установка не относится исключительно лишь к установкам по производству водорода. Например, установка может предпочтительно применяться для производства аммиака, так как установки по производству аммиака, как правило, содержат дорогостоящие блоки удаления CO_2 , которые можно исключить в устройстве для риформинга или, по меньшей мере, можно значительно уменьшить их габариты.

На фиг. 2 для примера приведено схематическое изображение устройства 20 для риформинга. Устройство 20 для риформинга представляет собой риформер для парового риформинга метана, оно содержит реакционную камеру 22 и окружающий ее нагревательный реактор 24. В реакционной камере 22 находится материал-катализатор 26. На фиг. 2 реакционная камера 22 показана как единый блок, однако реакционная камера 22 может также представлять собой множество реакционных труб, а не единый блок. Поток 1 углеводородов подают в качестве реагирующего газа в реакционную камеру 22, а в качестве продукта 7 реакции отводится богатый водородом синтез-газ. Богатый водородом синтез-газ 7, как

правило, содержит H_2 и CO_2 . Богатый водородом синтез-газ 7 может также содержать монооксид углерода (CO), если в реакционной камере 22 реакция конверсии водяного газа не происходит или происходит лишь частично. Богатый водородом синтез-газ также может содержать другие компоненты. Вокруг реакционной камеры 22, по меньшей мере вдоль части ее длины, расположен нагревательный реактор 24. На фиг. 2а показан нагревательный реактор 24, который содержит горелки (не показана на фиг. 2а) для нагревания реакционной камеры, путем прямого нагрева или путем нагрева внешних стенок нагревательного реактора 24. В горелках используют топливо 5 (см. фиг. 1), которое подают в реакционную камеру, а выходящий газ, полученный при сгорании, отводят в виде выходящего потока 8. В качестве альтернативы нагревательный реактор 24 может нагревать реакционную камеру 22 путем конвекции или путем теплообмена с горячим газом. Мембрана внутри устройства 20 для риформинга не показана на фиг. 2; эта мембрана показана на фиг. 3а-3д.

На фиг. 3а-3д для примера приведены схематические изображения реакционных камер устройства для риформинга согласно настоящему изобретению. Следует отметить, что на фиг. 3а-3д масштаб для относительных размеров реакционных камер не соблюден. Напротив, размеры элементов на фиг. 3а-3д изменены для удобства иллюстрации.

На фиг. 3а приведено схематическое изображение примера реакционной камеры 22 устройства 20 для риформинга согласно настоящему изобретению. Указанная реакционная камера устройства для риформинга согласно изобретению может представлять собой одну из множества реакционных камер, например одну из труб установки парового риформинга. На фиг. 3а показан вариант осуществления внутренней диффузионной камеры с параллельным потоком продувочного газа.

В реакционной камере 22 предусмотрена мембрана 25, которая расположена вдоль всей продольной оси (не показана на фиг. 3а) реакционной камеры 22. Как показано на фиг. 3а, мембрана 25 размещена в реакционной камере в виде внутренней трубы так, что в ходе эксплуатации устройства для риформинга CO_2 будет диффундировать с внешней стороны внутренней трубы вовнутрь, как показано на фиг. 3а горизонтальными стрелками. Таким образом, мембрана 25 образует внутреннюю диффузионную камеру 28. В реакционной камере 22, которая расположена вокруг внутренней диффузионной камеры 28, находится материал-катализатор 26 для катализа реакции парового риформинга метана и катализа реакции конверсии водяного газа. Таким образом, материал-катализатор 26 заключен в пространстве между мембраной 25 и внутренней стенкой реакционной камеры 22. Поперечное сечение этого пространства, перпендикулярное продольной оси реакционной камеры 22, является круглым.

Внутренняя диффузионная камера 28 снабжена входным отверстием 1' для приема продувочного газа, который продувает CO_2 , распыленного в диффузионную камеру, через всю диффузионную камеру 28 и из нее через выходное отверстие 7'. Например, продувочным газом может быть N_2 или H_2O . Тем не менее, продувочным газом может быть любой подходящий газ. Изменение диаметра внутренней трубы, образованной мембраной 25, влияет на производство богатого водородом синтез-газа. Увеличение диаметра мембраны или диаметра внутренней трубы приведет к увеличению производства богатого водородом синтез-газа (синтетического газа). Кроме того, реакционная камера 22 содержит входное отверстие 1 для подачи потока углеводородов, например смеси природного газа, CH_4 и H_2O , и выходное отверстие 7 для отвода богатого водородом синтез-газа (синтетического газа).

На фиг. 3б приведено схематическое изображение примера реакционной камеры 22' устройства 20 для риформинга. Указанная реакционная камера 22' устройства для риформинга может представлять собой одну из множества реакционных камер, например одну из труб установки парового риформинга. На фиг. 3б показан вариант осуществления внешней диффузионной камеры с параллельным потоком продувочного газа.

В реакционной камере 22' предусмотрена мембрана 25', которая расположена вдоль всей продольной оси (не показана на фиг. 3б) реакционной камеры 22'.

Как показано на фиг. 3б, мембрана 25' размещена в реакционной камере в виде внутренней трубы. Во внутренней трубе реакционной камеры 22', которая заключена в мембрану 25', находится материал-катализатор 26' для катализа реакции парового риформинга метана и катализа реакции конверсии водяного газа. Таким образом, в отличие от варианта, показанного на фиг. 3а, внутренняя труба реакционной камеры 22', которая заключена в мембрану 25', является реакционной зоной реакционной камеры 22', в то время как пространство между мембраной 25' и внутренней стенкой реакционной камеры 22' вдоль продольной оси реакционной камеры 22' представляет собой диффузионную камеру 28'.

Входное отверстие 1 для подачи потока углеводородов, например смеси природного газа, CH_4 и H_2O , представляет собой входное отверстие во внутреннюю трубу, образованную мембраной 25', а выходное отверстие 7 - для отвода богатого водородом синтез-газа (синтетического газа) из внутренней трубы, так как в соответствии с вариантом осуществления, показанном на фиг. 3б, CO_2 диффундирует наружу из внутренней трубы, как показано горизонтальными стрелками на фиг. 3б, в диффузионную камеру 28' между внутренней трубой и внутренней частью реакционной камеры 22'.

Таким образом, мембрана 25' определяет внешнюю диффузионную камеру 28', которая снабжена входным отверстием 1' для приема продувочного газа, который продувает CO_2 , распыленного в диффузионную камеру, через всю диффузионную камеру 28' и из нее через выходное отверстие 7'. Например,

продувочным газом может быть N_2 или H_2O . Изменение диаметра внутренней трубы, образованной мембраной 25', влияет на производство богатого водородом синтез-газа. Увеличение диаметра мембраны или диаметра внутренней трубы приведет к увеличению производства богатого водородом синтез-газа (синтетического газа).

На фиг. 3с приведено схематическое изображение примера реакционной камеры 22" устройства для риформинга. Опять же, реакционная камера 22" устройства 20 для риформинга может представлять собой одну из множества реакционных камер, например одну из труб установки парового риформинга. Аналогично вариантам, которые изображены на фиг. 3а и 3б, в реакционной камере 22" предусмотрена мембрана 25", которая расположена вдоль всей продольной оси (не показана на фиг. 3с) реакционной камеры 22". На фиг. 3с показан вариант осуществления внутренней диффузионной камеры с встречным потоком продувочного газа.

Как показано на фиг. 3с, мембрана 25" размещена в реакционной камере в виде внутренней трубы так, что в ходе эксплуатации устройства для риформинга CO_2 будет диффундировать с внешней стороны внутренней трубы вовнутрь, как показано горизонтальными стрелками. Таким образом, мембрана 25" образует внутреннюю диффузионную камеру 28". В реакционной камере 22", которая расположена вокруг внутренней диффузионной камеры 28", находится материал-катализатор 26" для катализа реакции парового риформинга метана и катализа реакции конверсии водяного газа. Таким образом, материал-катализатор 26" заключен в пространстве между мембраной 25" и внутренней стенкой реакционной камеры 22". Поперечное сечение этого пространства, перпендикулярное продольной оси реакционной камеры 22" с материалом-катализатором 26", является круглым.

Внутренняя диффузионная камера 28" снабжена входным отверстием 1" для приема продувочного газа, который продувает CO_2 , распыленного в диффузионную камеру, через всю диффузионную камеру 28" и из нее через выходное отверстие 7". Например, продувочным газом может быть N_2 или H_2O . Кроме того, реакционная камера 22" содержит входное отверстие 1 для подачи потока углеводородов, например смеси природного газа, CH_4 и H_2O , и выходное отверстие 7 для отвода богатого водородом синтез-газа (синтетического газа).

Разница между вариантами осуществления, показанными на фиг. 3б и фиг. 3д, заключается в том, что в варианте, показанном на фиг. 3б, поток продувочного газа и реагирующего газа имеют параллельное направление движения, в то время как в варианте, показанном на фиг. 3с, поток продувочного газа и реагирующего газа движутся в противотоке.

На фиг. 3д приведено схематическое изображение примера реакционной камеры 22''' устройства для риформинга. Опять же, реакционная камера 22''' устройства 20 для риформинга может представлять собой одну из множества реакционных камер, например одну из труб установки парового риформинга. В реакционной камере 22''' предусмотрена мембрана 25''', которая расположена вдоль всей продольной оси (не показана на фиг. 3д) реакционной камеры 22'''. На фиг. 3д показан вариант осуществления внешней диффузионной камеры с встречным потоком продувочного газа.

Во внутренней трубе реакционной камеры 22''', которая заключена в мембрану 25''', находится материал-катализатор 26''' для катализа реакции парового риформинга метана и катализа реакции конверсии водяного газа. Таким образом, внутренняя труба реакционной камеры 22''', которая заключена в мембрану 25''', является реакционной зоной реакционной камеры 22''', в то время как пространство между мембраной 25''' и внутренней стенкой реакционной камеры 22''' вдоль продольной оси реакционной камеры 22''' представляет собой диффузионную камеру 28'''.

Таким образом, мембрана 25''' определяет внешнюю диффузионную камеру 28''', которая снабжена входным отверстием 1''' для приема продувочного газа, который продувает CO_2 , распыленного в диффузионную камеру, через всю внешнюю диффузионную камеру 28''' и из нее через выходное отверстие 7'''. Например, продувочным газом может быть N_2 или H_2O . Кроме того, реакционная камера 22''' содержит входное отверстие 1 для подачи потока углеводородов, например смеси природного газа, CH_4 и H_2O , и выходное отверстие 7 для отвода богатого водородом синтез-газа (синтетического газа). В соответствии с вариантом осуществления, показанным на фиг. 3д, CO_2 диффундирует наружу из реакционной зоны или внутренней трубы, образованной мембраной 25''', как показано горизонтальными стрелками на фиг. 3д, во внешнюю диффузионную камеру 28''' между внутренней трубой и внутренней частью реакционной камеры 22'''.

Разница между вариантами осуществления, показанными на фиг. 3б и фиг. 3д, заключается в том, что в варианте, показанном на фиг. 3б, потоки продувочного газа и реагирующего газа имеют параллельное направление движения, в то время как в варианте, показанном на фиг. 3д, потоки продувочного газа и реагирующего газа движутся в противотоке.

На фиг. 4 приведен график, отражающий изменение температуры реактора в реакционной камере в функциональной зависимости от эффективности мембраны в реакционной камере. На графике, приведенном на фиг. 4, показаны результаты моделирования того, каким образом можно снизить температуру на выходе из реакционной камеры с $950^\circ C$, что является обычной температурой на выходе из риформера традиционной конструкции, до температуры менее $700^\circ C$ в риформере, при эффективном использовании мембраны, с помощью которой осуществляют непрерывное удаление CO_2 из газообразного продукта,

при сохранении производства водорода на прежнем уровне. Эффективность мембраны указана в произвольных единицах ([п.е.]).

На фиг. 5 приведен график, отражающий увеличение производства H_2 в функциональной зависимости от проницаемости мембраны для диоксида углерода в реакционной камере согласно изобретению.

На фиг. 5 показано, что производство водорода может быть повышено при использовании мембраны, проницаемой для CO_2 , в реакционной камере устройства для риформинга по сравнению с реакционной камерой, функционирующей при тех же условиях, но без мембраны. На фиг. 5 также приведены расчеты увеличения производства водорода в случае, если мембрана предусмотрена только в наиболее дальней по ходу процесса третьей части реакционной камеры. Путем моделирования было показано, что интенсивное удаление CO_2 из передней по ходу процесса части реакционной камеры приводит к уменьшению производства богатого водородом синтез-газа, в частности, в том случае, если продувочный газ поступает в направлении параллельном направлению движения потока реагирующего газа. Это обусловлено тем, что при удалении CO_2 в этой части происходит сдвиг реакции конверсии водяного газа по направлению к стороне реакции " $CO_2 + H_2$ " (см. реакции (2) и (4)), что приводит к удалению воды и, следовательно, к уменьшению потенциала для конверсии метана в реакции парового риформинга (см. реакции (1) и (3)).

На фиг. 5 показано, что конструкция, где мембрана расположена в наиболее дальней по ходу процесса третьей части реакционной камеры, обеспечивает такую же эффективность, что и конструкция, при которой в аналогичной реакционной камере мембрана расположена по всей длине реакционной камеры для значений проницаемости более $7,5 \text{ кмоль/м}^2\text{/ч/атм.}$ Это заслуживает внимания при учете фактора стоимости, так как стоимость мембраны, проницаемой для CO_2 , может быть довольно высокой.

Наконец, расчеты показали, что, когда используют мембранный материал с высокой проницаемостью, при повышении потока продувочного газа дополнительно увеличивается производство водорода.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ осуществления реакции, в которой поток углеводородов является реагирующим газом, а богатый водородом синтез-газ является продуктом реакции, в устройстве для риформинга, при этом устройство для риформинга содержит реакционную камеру, причем указанная реакционная камера содержит полупроницаемую мембрану, и нагревательный реактор для нагрева реакционной камеры, отличающийся тем, что

а) поток углеводородов подают в устройство для риформинга и приводят в контакт с материалом-катализатором для катализа реакции парового риформинга метана и катализа реакции конверсии водяного газа в реакционной камере, так что

б) в ходе реакции CO_2 проходит через полупроницаемую мембрану, и

с) давление в реакционной камере составляет от 15 до 50 бар и.д., и причем

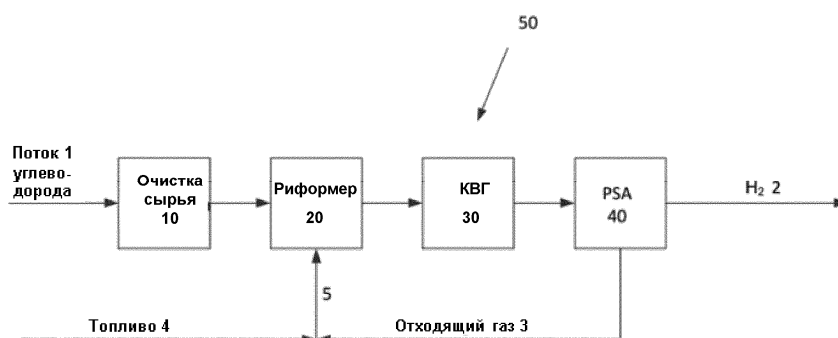
в ходе парового риформинга температура в устройстве для риформинга составляет менее 800°C .

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что удаление CO_2 из реакционной камеры осуществляют непрерывно.

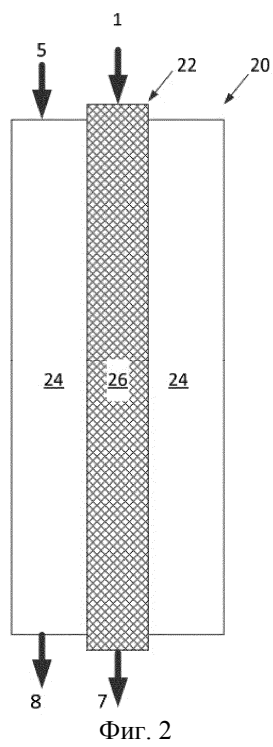
3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что мембрана образует внутреннюю диффузионную камеру, и причем продувочный газ подают во внутреннюю диффузионную камеру через входное отверстие, при этом продувочный газ продувает CO_2 , распыленный в диффузионную камеру, через выходное отверстие из диффузионной камеры.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что поток продувочного газа и поток реагирующего газа движутся в противотоке.

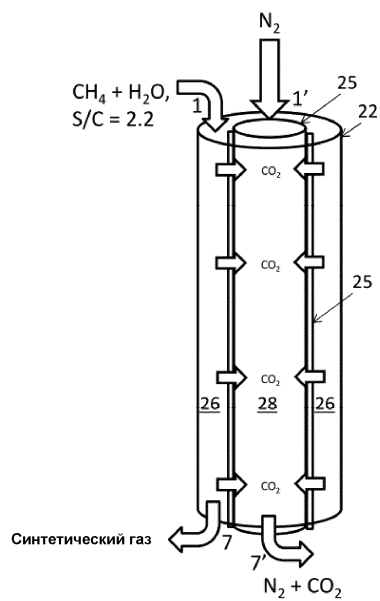
5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что в ходе парового риформинга температура в устройстве для риформинга составляет 700°C .



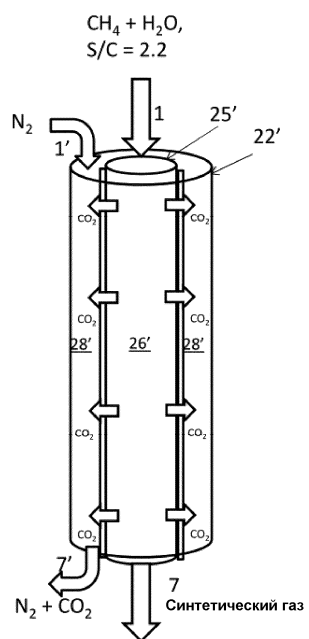
Фиг. 1



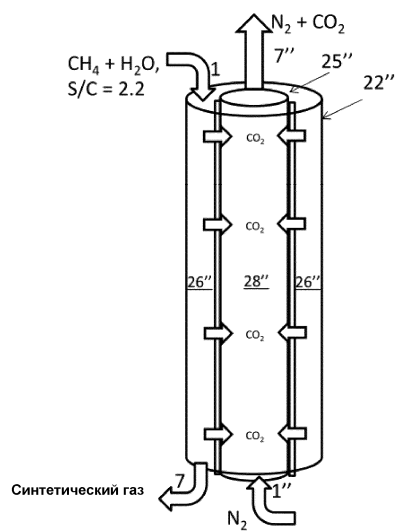
ФИГ. 2



Фиг. 3а



Фиг. 3b



Фиг. 3c

