

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **040770**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.07.26

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

(21) Номер заявки
201990667

(22) Дата подачи заявки
2017.09.07

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА**

(31) **16188009.1**

(32) **2016.09.09**

(33) **EP**

(43) **2019.07.31**

(86) **PCT/EP2017/072449**

(87) **WO 2018/046590 2018.03.15**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ
МААТСХАППИЙ Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:
Йонкерс Арьян Аллерт (NL)

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(56) EP-A1-0450872
GB-A-2050413
US-A-4200682
WO-A1-2005019100
WO-A1-03016250
WO-A2-2009113006

(57) Способ получения водорода путем взаимодействия сырьевого газа, содержащего метан и монооксид углерода, с паром в присутствии катализатора парового риформинга при давлении по меньшей мере 15 бар в зоне нагрева парового риформера с получением потока неочищенного водородсодержащего продукта, причем (a) сырьевой газ смешивается с паром перед поступлением в риформер, в результате чего получается реакционная смесь сырьевого газа и пара, имеющая температуру ниже 540°C; и (b) реакционная смесь, полученная на стадии (a), подается в зону нагрева парового риформера, где она сначала контактирует с инертным материалом, прежде чем она контактирует с катализатором парового риформинга.

B1

040770

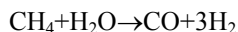
040770
B1

Область техники

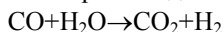
Данное изобретение относится к способу получения водорода путем парового реформинга сырьевого газа, содержащего метан и оксид углерода.

Уровень техники

Способы получения водорода (H₂) путем парового реформинга хорошо известны в данной области техники. Обычно сырьевой газ, содержащий метан (CH₄), реагирует с паром в присутствии подходящего катализатора парового реформинга при рабочем давлении по меньшей мере 15 бар. Реакция парового реформинга представляет собой



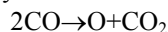
На последующей стадии образующийся монооксид углерода (CO) в присутствии водяного пара обычно превращается посредством реакции конверсии водяного газа в диоксид углерода (CO₂) и водород



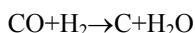
тем самым увеличивая общий выход водорода.

Сырьевой газ, подаваемый на установку парового метанового реформинга для производства водорода, аммиака или метанола, как правило, содержит углеводороды, которые могут преобразовываться в реакции с паром.

Такие сырьевые газы могут включать обогащенный этаном газ, сжиженный нефтяной газ СНГ (LPG) и/или нефть. Однако, как правило, сырьевой газ содержит, по меньшей мере, значительную долю метана в виде (десульфурованного) природного газа. Кроме того, такой содержащий природный газ сырьевой газ часто содержит отходящие газы процессов нефтепереработки и/или процесса Фишера-Тропша, чтобы снизить затраты на сырье и эффективно обрабатывать эти отходящие газы. Такие отходящие газы обычно содержат значительные количества окиси углерода, которая может образовывать углерод (кокс) при контакте с активными металлами (например, никелем) на катализаторах парового реформинга при температурах ниже 540°C и, в частности при температурах ниже 500°C. Преобладающими углеродообразующими реакциями в таком случае являются реакция Будуара



и реакция восстановления CO



Образующийся таким образом углерод будет осаждаться на катализаторе парового реформинга, что приведет к значительному увеличению падения давления над слоем катализатора и, в некоторых случаях, также к снижению активности катализатора, что в конечном итоге приведет к снижению общего производства водорода из установки парового реформинга.

Поэтому важно обеспечить, чтобы реакционная смесь сырьевого газа, содержащего метан/монооксид углерода, и пара была нагрета до температуры выше 500°C прежде, чем она вступит в контакт с катализатором парового реформинга. Поскольку катализаторы парового реформинга обычно становятся достаточно активными при температурах около 540°C, реакционную смесь соответствующим образом предварительно нагревают до температуры по меньшей мере 540°C, прежде чем она достигнет катализатора парового реформинга, так что образование кокса и осаждение на катализаторе парового реформинга не происходит, и катализатор может эффективно способствовать реакции парового реформинга.

Одним из способов предотвращения образования кокса является добавление дополнительного пара. Однако добавление дополнительного пара происходит за счет количества сырьевого газа в случае гидравлического ограничения устройства и, следовательно, за счет количества выделяющегося со временем водорода. Кроме того, генерирование дополнительного пара также требует больше энергии и, следовательно, экономически непривлекательно.

Предварительный нагрев реакционной смеси до температуры выше 540°C с помощью внешних нагревательных средств перед ее поступлением в паровой реформер является еще одним способом предотвращения образования нежелательного кокса. Для существующих установок увеличение предварительного нагрева до таких высоких температур за счет непрямого теплообмена с другими технологическими потоками, как правило, невозможно или трудно достичь, поскольку это требует существенного обновления установки (например, змеевиков с конвекционной секцией, системы впуска реформера) и (дополнительно) дорогие теплообменники.

Данное изобретение направлено на обеспечение способа получения водорода путем паровой конверсии сырьевого газа, содержащего метан и монооксид углерода, в котором предотвращается образование и осаждение кокса на катализаторе паровой конверсии, и в то же время оптимизируется производство водорода и использование оборудования.

Сущность изобретения

Данное изобретение относится к способу получения водорода путем парового реформинга сырьевого газа, содержащего метан и монооксид углерода, в присутствии катализатора парового реформинга при давлении по меньшей мере 15 бар, причем реакционная смесь сырьевого газа и пара сначала контактирует в зоне нагрева парового реформинга с инертным материалом, прежде чем она вступает в контакт

с катализатором парового риформинга.

При первом контакте реакционной смеси сырьевого газа и пара с инертным материалом реакционную смесь, имеющую температуру ниже 500°C, быстро нагревают до температуры по меньшей мере 540°C, пока кокс не образуется и не осаждается на активном катализаторе парового риформинга. Большинство катализаторов парового риформинга становятся достаточно активными при 540°C, поэтому к тому времени, когда реакционная смесь достигает катализатора парового риформинга, она имеет температуру, при которой активен катализатор парового риформинга, и, следовательно, реакции эндотермического парового риформинга, в которых метан реагирует с паром с образованием водорода, могут эффективно происходить.

Контактирование метансодержащего сырья с инертным материалом перед контактированием его с катализатором парового риформинга в паровом риформинге метана известно, например, из GB 2050413 A, EP 0450872 A, US 4200682 и WO 2005019100 A. Однако ни в одной из этих ссылок не раскрыто использование инертного материала в зоне нагрева парового риформинга для предотвращения образования углерода в процессе парового риформинга, где сырьевой газ содержит метан и монооксид углерода.

Подробное описание сущности изобретения

Соответственно, данное изобретение относится к способу получения водорода путем осуществления реакции сырьевого газа, содержащего метан и монооксид углерода, с паром в присутствии катализатора парового риформинга при давлении по меньшей мере 15 бар в зоне нагрева парового риформера с получением потока сырого водородсодержащего продукта, причём

(а) сырьевой газ смешивается с паром перед поступлением в риформер, в результате чего получается реакционная смесь сырьевого газа и пара, имеющая температуру ниже 540°C; и

(б) реакционная смесь, полученная на стадии (а), подается в зону нагрева парового риформинга, где она сначала контактирует с инертным материалом, прежде чем она контактирует с катализатором парового риформинга.

Паровой риформинг представляет собой хорошо известный процесс получения водорода. Как объяснено выше, метансодержащее сырье реагирует с паром в присутствии подходящего катализатора парового риформинга. Рабочее давление обычно составляет не менее 15 бар. Метан реагирует с паром согласно реакции парового риформинга метана, описанной выше, с образованием водорода и СО. После охлаждения потока неочищенного водородсодержащего продукта СО обычно превращается на последующей стадии посредством реакции конверсии водяного газа в СО₂ и дополнительный водород, тем самым оптимизируя выход водорода. После очистки получают практически чистый водород, и такой чистый водород можно использовать в различных процессах. Паровой риформинг метансодержащего сырья также можно использовать для получения синтез-газа с относительно высоким отношением водорода к СО. Такой синтез-газ может, например, использоваться для корректировки отношения водорода к СО в синтез-газе, используемом в качестве сырья в процессе синтеза Фишера-Тропша.

Газ, используемый в качестве сырья в способе по данному изобретению, содержит метан и оксид углерода. Метан может поступать из природного газа, попутного газа, отходящих газов от процессов нефтепереработки и/или процесса Фишера-Тропша, смеси углеводородов C₁₋₄ или любой комбинации двух или более из этих газов. Сырье обычно содержит по меньшей мере 20% об./об. метана, предпочтительно по меньшей мере 35% об./об. и может даже содержать более чем 90% об./об. метана.

Помимо метана сырьевой газ содержит оксид углерода (СО). Такой СО может поступать из отходящих газов от процессов переработки и/или процесса Фишера-Тропша. Такие отходящие газы добавляются для снижения затрат на сырье и для эффективной обработки этих отходящих газов. В дополнение к СО эти отходящие газы обычно содержат метан, СО₂ и Н₂, а также более низкие уровни N₂, C₂₊ алканов, олефинов и оксигенатов. Вышеупомянутые отходящие газы могут составлять весь сырьевой газ, т.е. до 100% об./об., но предпочтительно составляют до 90% об./об. и более предпочтительно до 80% об./об. сырья, с остатком до 100% об./об. предпочтительно природного газа, являющегося десульфурованным. В предпочтительном варианте осуществления данного изобретения отходящий газ, используемый в сырье, представляет собой отходящий газ процесса синтеза Фишера-Тропша. Соответственно, очень подходящим сырьевым газом должен быть сырьевой газ, содержащий до 100% об./об., более предпочтительно до 90% об./об. и наиболее предпочтительно до 80% об./об. отходящего газа от процесса синтеза Фишера-Тропша с остатком до 100% об./об. природного газа, являющегося десульфурованным.

Сырьевой газ обычно содержит по меньшей мере 5% об./об. СО, подходяще от 8 до 40% об./об. СО и более подходяще от 10 до 35% об./об. СО. Содержание метана в сырьевом газе составляет по меньшей мере 20% об./об., подходяще от 25 до 70% об./об. и более подходяще между 30 и 60% об./об. Остаток до 100% об./об. обычно состоит из таких компонентов, как СО₂, Н₂, N₂, C₂₊ алканы, олефины и оксигенаты.

Сырьевой газ должен быть практически не содержащим серы, чтобы не отравить катализатор парового риформинга. Катализаторы парового риформинга обычно очень чувствительны к сере. Таким образом, если природный газ используется в качестве части сырья, и такой природный газ содержит соединения серы, то любая сера, присутствующая в природном газе, должна быть сначала удалена до уровня ниже 100 ppbv (частей на миллиард по объему), подходяще ниже 10 ppbv, прежде чем его использовать как часть сырья для процесса парового риформинга. Соответственно, любой природный газ, используе-

мый в качестве части сырьевого газа, представляет собой предпочтительно десульфурованный природный газ.

Процедуры десульфурации хорошо известны в данной области техники. Например, при высоких уровнях серы удаление серы может быть осуществлено путем контактирования природного газа с жидкой смесью физического и химического абсорбента, как правило, в два этапа: первый этап для селективного удаления H_2S и второй этап для удаления оставшихся кислых газов. Процесс извлечения сульфола является примером такого процесса. В дополнение к такой процедуре десульфурации или при низких уровнях содержания серы в природном газе небольшие количества серы могут быть удалены путем пропускания природного газа через один или более слоев подходящего абсорбента, например оксида цинка, для поглощения любого присутствующего H_2S . Зачастую такой процедуре абсорбции предшествует процедура гидрогенизации, при которой природный газ пропускается через реактор гидрирования для превращения органических соединений серы в H_2S .

Процесс парового риформинга по данному изобретению подходящим образом используется в установке для производства водорода в процессе превращения газа в жидкость, в котором природный газ превращается в синтез-газ, а синтез-газ впоследствии превращается в жидкие углеводороды в результате синтеза Фишера-Тропша. Водород используется в реакционной установке Фишера-Тропша, чтобы гарантировать, что синтез-газ имеет правильное отношение H_2/CO , для получения требуемых углеводородных продуктов в синтезе Фишера-Тропша, и может также использоваться в технологической установке, где жидкие углеводороды, образовавшиеся в установке Фишера-Тропша, подвергаются гидрокрекингу для получения желаемых готовых продуктов.

Паровой риформер, используемый в способе по данному изобретению, в принципе может быть любым паровым риформером, доступным на рынке. Такой паровой риформер обычно содержит зону нагрева, содержащую одну или более вертикально ориентированных трубок, содержащих катализатор парового риформинга, и одну или более горелок для обеспечения тепла. Газообразная реакционная смесь метансодержащего газа и пара, проходит через заполненные катализатором трубки, где происходит реакция эндотермического риформинга. Продукт реакции собирается на выходе из трубок для дальнейшей обработки. Как правило, реакционная смесь поступает в заполненные катализатором трубки в верхней части парового риформера, проходит вниз через слои катализатора, и продукт реакции собирается на выходе, расположенном в нижней части парового риформера. Однако некоторые паровые риформинг-установки сконструированы таким образом, что сырьевой газ поступает в заполненные катализатором трубки в нижней части и проходит вверх, так что продукт реакции собирается на выходе в верхней части парового риформинга.

Зона нагрева паровой риформинг-установки (также называемая печной или излучающей зоной) может быть запущена снизу, сверху или сбоку, что указывает на то, что горелки расположены соответственно на нижней, верхней или боковых стенках зоны нагрева. Горелки обеспечивают тепло, которое нагревает заполненные катализатором трубки за счет излучательного и конвективного теплообмена. Все эти типы паровых риформеров хорошо известны в данной области техники и могут применяться в данном процессе.

Как указано, трубки нагревают с помощью одной или более горелок, расположенных в зоне нагрева, чтобы обеспечить необходимое тепло для реакций эндотермического парового риформинга.

Неочищенный водородсодержащий продукт, также содержащий CO и CO_2 , собирается на выходе из заполненных катализатором трубок для охлаждения и регенерации тепла, для дальнейшей обработки и очистки для получения, по существу, чистого водорода. Дальнейшая обработка сырого продукта обычно включает превращение CO , образующегося в присутствии пара, в водород и CO_2 в результате реакции конверсии водяного газа.

На стадии (а) способа по данному изобретению сырьевой газ, содержащий метан/монооксид углерода, и пар, сначала смешивают с получением реакционной смеси такого сырьевого газа и пара, имеющую температуру ниже $540^\circ C$, подходяще ниже $500^\circ C$. Молярное отношение водяного пара к сухому газу в этой реакционной смеси составляет подходяще от 1 до 10 и более подходяще от 1,5 до 3,5. Выражение "сухой газ", как указано в данном документе, означает весь сырьевой газ, кроме пара. Сухой газ будет, по существу, состоять из сырьевого газа за вычетом любой воды или пара, содержащихся в нем. Эту реакционную смесь затем подают в зону нагрева, где на стадии (b) предлагаемого способа, она сначала контактирует с инертным материалом, прежде чем вступит в контакт с катализатором парового риформинга. Таким образом, реакционную смесь нагревают до температуры по меньшей мере $540^\circ C$, предпочтительно по меньшей мере $550^\circ C$, при этом она находится в контакте с инертным материалом, так что не происходит образования кокса, который может загрязнять катализатор парового риформинга. К тому времени, когда реакционная смесь достигает катализатора парового риформинга, она имеет температуру, при которой катализатор парового риформинга активен, и, следовательно, реакции парового риформинга могут происходить эффективно. Типичные условия процесса парового риформинга хорошо известны в данной области техники и обычно включают температуры от 430 до $1100^\circ C$, более подходяще от 540 до $950^\circ C$ и давления от 15 до 80 бар, более подходяще от 20 до 50 бар.

Катализаторы парового риформинга, которые могут быть использованы в данном способе, могут

быть такими катализаторами парового риформинга, которые известны специалисту в области парового риформинга. Подходящие катализаторы обычно содержат активный металл, нанесенный на инертный тугоплавкий оксидный материал носителя. Подходящие активные металлы включают никель или любой из благородных металлов, рутений, родий, палладий, иридий или платину. Из них никель является наиболее широко используемым и для целей данного изобретения предпочтительным активным металлом. Инертными материалами подложки из тугоплавкого оксида являются оксид алюминия, оксид магния, диоксид кремния, диоксид циркония и диоксид титана. Оксид алюминия является предпочтительным для целей данного изобретения.

Инертный материал, используемый на стадии (b) данного способа, подходяще представляет собой тугоплавкий оксидный материал, который способен выдерживать рабочие условия парового риформинга и через который может протекать реакционная смесь пар/сырьевой газ. Этот тугоплавкий оксидный материал может быть любым из материалов носителя катализатора, упомянутых выше, т.е. он подходящим образом является материалом носителя катализатора, подходящим для использования в качестве материала носителя для катализатора парового риформинга. Предпочтительным инертным материалом является (прокаленный) оксид алюминия, более предпочтительно тот же материал носителя из оксида алюминия, который используется для фактического катализатора парового риформинга.

В предпочтительном варианте осуществления данного изобретения инертный материал загружают поверх катализатора парового риформинга в каталитических трубках, проходящих вертикально в зону нагрева парового риформера. Соответственно, в этом варианте осуществления зона нагрева содержит одну или более вертикально ориентированных трубок, заполненных инертным материалом поверх катализатора парового риформинга, и реакционная смесь метансодержащего газа и пара пропускается вниз по трубам. Отношение объемов инертного материала к катализатору парового риформинга в зоне нагрева (т.е. в каждой каталитической трубке) надлежит находиться в диапазоне от 0,05 до 0,30, более надлежит от 0,07 до 0,20.

Реакционная смесь пара и сырьевого газа, содержащего метан/монооксид углерода, должна в любом случае иметь температуру ниже 540°C до того, как она войдет в зону нагрева и вступит в контакт с инертным материалом. Однако было обнаружено, что способ по данному изобретению работает особенно эффективно, когда эта реакционная смесь имеет температуру в диапазоне от 430 до 540°C, более надлежит от 450 до 500°C, когда она контактирует с инертным материалом в зоне нагрева.

После того как метан в сырьевом газе и пар прореагировали в зоне нагрева парового риформера, поток неочищенного водородсодержащего продукта извлекается на выходе парового риформера. Этот поток сырого продукта будет иметь высокую температуру и все еще будет содержать значительное количество CO, образующегося в реакции риформинга. Соответственно, поток неочищенного водородсодержащего продукта последовательно охлаждают, подвергают процессу конверсии водяного газа и очищают с помощью процесса адсорбции при переменном давлении, чтобы получить поток водорода, имеющий чистоту по меньшей мере 95 мол.%, более подходяще по меньшей мере 99 мол.%.

Охлаждение может осуществляться хорошо известными способами и подходящим образом осуществляется путем непрямого теплообмена с другим, более холодным технологическим потоком, чтобы (предварительно) нагревать такой поток или против воды в котле для получения пара, который впоследствии может быть использован в другом месте процесса.

Процесс конверсии водяного газа также может быть осуществлен способами, известными в данной области техники. В указанном процессе CO реагирует с водяным паром с образованием дополнительного водорода и CO₂. Можно также использовать комбинацию последовательной высокотемпературной сменной конверсии водяного газа и низкотемпературной сменной конверсии водяного газа.

Наконец, поток неочищенного водородсодержащего продукта, полученный в результате процесса конверсии водяного пара, может быть очищен с получением потока водородсодержащего продукта, содержащего по меньшей мере 95 мол.%, более подходяще по меньшей мере 99 мол.% водорода. Этот водород может быть использован в другом месте, подходяще в установке для производства водорода в процессе газожидкостной конверсии, как более подробно описано выше.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения водорода путем взаимодействия сырьевого газа, содержащего метан и монооксид углерода, с паром в присутствии катализатора парового риформинга при давлении по меньшей мере 15 бар в зоне нагрева парового риформера с получением потока неочищенного водородсодержащего продукта, причем

а) сырьевой газ смешивается с паром перед поступлением в риформер, в результате чего получается реакционная смесь сырьевого газа и пара, имеющая температуру ниже 540°C;

(b) реакционная смесь, полученная на стадии (a), подается в зону нагрева парового риформера, где она сначала контактирует с инертным материалом и нагревается до температуры по меньшей мере 540°C, прежде чем она контактирует с катализатором парового риформинга, и извлекают поток неочищенного водородсодержащего продукта.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что инертный материал представляет собой материал носителя катализатора, подходящий для использования в качестве материала носителя для катализатора парового риформинга.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что объемное отношение инертного материала к катализатору парового риформинга в зоне нагрева находится в диапазоне от 0,05 до 0,30.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что температура реакционной смеси сырьевого газа и пара, подаваемой в зону нагрева парового риформера для контактирования с инертным материалом в зоне нагрева, находится в диапазоне от 430 до 540°C.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что зона нагрева содержит одну или более вертикально ориентированных трубок, заполненных инертным материалом поверх катализатора парового риформинга, и реакционная смесь сырьевого газа и пара пропускается в направлении вниз через трубки.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что сырьевой газ содержит по меньшей мере 5% об./об. монооксида углерода и по меньшей мере 20% об./об. метана.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что сырьевой газ содержит до 100% об./об. отходящего газа из процесса синтеза Фишера-Тропша с остатком до 100% об./об. природного газа, являющегося десульфурированным.

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что поток неочищенного водородсодержащего продукта последовательно охлаждают, подвергают процессу конверсии водяного газа и очищают путем процесса адсорбции при переменном давлении, чтобы получить поток водорода, имеющего чистоту по меньшей мере 95 мол.%.

