

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **047058**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2024.05.29**

(21) Номер заявки  
**202390624**

(22) Дата подачи заявки  
**2021.09.14**

(51) Int. Cl. **C01B 3/16** (2006.01)  
**C01B 3/38** (2006.01)  
**B01J 23/80** (2006.01)

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА**

(31) **2016050.3**

(32) **2020.10.09**

(33) **GB**

(43) **2023.06.16**

(86) **PCT/GB2021/052374**

(87) **WO 2022/074356 2022.04.14**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ДЖОНСОН МАТТИ ПАБЛИК  
ЛИМИТЕД КОМПАНИ (GB)**

(72) Изобретатель:  
**Цуй Юсинь, Гарсия Моника,  
Глен Паулин Элизабет, Маклеод  
Норман, Мистри Нитиша, Николсон  
Майкл Томас, Ролофф-Стэндринг  
Симона, Смит Томас, Стэннесс Хелен  
Элизабет, Стануэй Мелани Андрэа, Ун  
Динь Каамила (GB)**

(74) Представитель:  
**Нагорных И.М. (RU), Дунай Д.М.  
(BY), Куликова Т.А. (RU)**

(56) **US-A1-2020087576  
US-B1-6312658  
US-A1-2012202681  
US-A1-2015111975**

(57) Описан способ получения водорода, включающий следующие стадии: (a) генерирование синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода, диоксид углерода и пар в установке генерирования синтез-газа; (b) повышение содержания водорода в синтез-газе и уменьшение содержания монооксида углерода путем воздействия на него одной или более стадий конверсии водяного газа в установке конверсии водяного газа с получением обогащенного водородом газа, (c) охлаждение обогащенного водородом газа и отделение от него конденсированной воды, (d) пропускание полученного обезвоженного обогащенного водородом газа в установку отделения диоксида углерода с получением потока газообразного диоксида углерода и потока газообразного водорода, причем синтез-газ из стадии (a) подают без регулирования содержания монооксида углерода в реактор конверсии водяного газа, работающий в адиабатическом режиме или с охлаждением, при температуре на входе в диапазоне от 200 до 280°C и температуре на выходе ниже 360°C, и содержащий катализатор, содержащий от 30 до 70% по массе меди в пересчете на CuO, в комбинации с оксидом цинка, оксидом алюминия и оксидом кремния, причем указанный катализатор имеет содержание оксида кремния в пересчете на SiO<sub>2</sub> в диапазоне от 0,1 до 5,0 мас.%.  

---

**047058 B1**

**047058 B1**

Настоящее изобретение относится к способу получения водорода, в частности к способам получения водорода, включающим стадию конверсии водяного газа, выполняемую с использованием медных катализаторов.

Способы получения водорода известны и, как правило, включают каталитический паровой риформинг природного газа с получением синтез-газа, содержащего водород, диоксид углерода, монооксид углерода и пар, с последующей каталитической конверсией водяного газа для увеличения содержания водорода в синтез-газе и преобразования монооксида углерода в диоксид углерода с последующим удалением диоксида углерода путем абсорбции. Реакция конверсии водяного газа является экзотермической, и для достижения низких приемлемых концентраций монооксида углерода на выходе ее обычно проводят в две стадии, сначала с использованием катализатора с высокотемпературной конверсией, катализируемой железом, который снижает содержание монооксида углерода, и после охлаждения проводят последующую стадию низкотемпературной конверсии с медным катализатором.

Существует необходимость в повышении эффективности способа, и были предприняты попытки выполнять стадию конверсии водяного газа с использованием медных катализаторов при более высоких температурах на входе либо в адиабатическом режиме, либо с охлаждением в условиях среднетемпературной конверсии. Однако медные катализаторы подвержены термическому разложению, и срок службы медных катализаторов, используемых при более высоких температурах на входе и с более высоким содержанием монооксида углерода, является относительно коротким, что требует более частой приостановки процесса получения водорода. Заявители обнаружили, что модификация медных катализаторов оксидом кремния может повысить срок службы медного катализатора в более жестких условиях, что повышает эффективность способа получения водорода.

В JP 2000126597 описан катализатор, приемлемый для низкотемпературной конверсии, содержащий 20-65% оксида меди, 10-70 мас.% оксида цинка и 0,5-5 мас.% оксида кремния, который, как заявлено, обладает долговременной стабильностью. Однако не описан способ получения водорода, в котором стадию конверсии водяного газа выполняют в адиабатических или охлажденных условиях среднетемпературной конверсии без предварительного регулирования содержания монооксида углерода в синтез-газе.

Соответственно, в настоящем изобретении предложен способ получения водорода, включающий следующие стадии: (а) генерирование синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода, диоксид углерода и пар в установке генерирования синтез-газа; (б) повышение содержания водорода в синтез-газе и уменьшение содержания монооксида углерода путем воздействия на него одной или более стадий конверсии водяного газа в установке конверсии водяного газа с получением обогащенного водородом газа, (с) охлаждение обогащенного водородом газа и отделение от него конденсированной воды, (d) пропускание полученного обезвоженного обогащенного водородом газа в установку отделения диоксида углерода с получением потока газообразного диоксида углерода и потока газообразного водорода, причем синтез-газ из стадии (а) подают без регулирования содержания монооксида углерода в реактор конверсии водяного газа, работающий в адиабатическом режиме или с охлаждением, при температуре на входе в диапазоне от 200 до 280°C и температуре на выходе ниже 360°C, и содержащий катализатор с 30-70% по массе меди в пересчете на CuO в комбинации с оксидом цинка, оксидом алюминия и оксидом кремния, причем указанный катализатор имеет содержание оксида кремния в пересчете на SiO<sub>2</sub> в диапазоне от 0,1 до 5,0 мас.%.

Синтез-газ, содержащий водород, монооксид углерода, диоксид углерода и пар, полученные на стадии (а), могут быть получены любыми приемлемыми способами. Генерирование синтез-газа может включать одну или более стадий, выбранных из адиабатического предварительного риформинга, каталитического парового риформинга в установке риформинга с пламенным или газовым подогревом, ауто-термического риформинга и каталитического частичного окисления, применяемых к газообразному или испаренному углеводороду, такому как природный газ, нефть или отходящий газ нефтеперерабатывающего завода. В альтернативном варианте генерирование синтез-газа может включать некаталитическое частичное окисление или газификацию углеродсодержащего сырья, такого как уголь, биомасса или коммунально-бытовые отходы, необязательно, с последующей одной или более стадиями каталитического парового риформинга или ауто-термического риформинга.

В некоторых вариантах осуществления установка генерирования синтез-газа содержит установку ауто-термического риформинга, в которую подается конвертированный синтез-газ, полученный из находящейся выше по потоку адиабатической установки предварительного риформинга или пламенной установки парового риформинга или установки риформинга с газовым подогревом.

При адиабатическом предварительном риформинге смесь углеводорода и пара, как правило, при соотношении пара к углероду в диапазоне 1-4, пропускают при температуре на входе в диапазоне 300-620°C и давлении в диапазоне 10-80 бар абс. через неподвижный слой гранулированного Ni-содержащего катализатора предварительного риформинга. Такие катализаторы, как правило, содержат ≥ 40 мас.% Ni (в пересчете на NiO) с оксидом алюминия и промоторными соединениями, такими как оксид кремния и оксид магния.

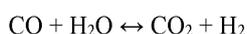
В пламенной установке парового риформинга и в установке риформинга с газовым подогревом смесь углеводорода и пара подают во множество нагреваемых снаружи заполненных катализатором труб. Катализатор риформинга, используемый в пламенной установке риформинга или установке риформинга с газовым подогревом, как правило, содержит никель на уровне в диапазоне 5-30 мас.%, нанесенный на сформованные огнеупорные оксиды, такие как альфа-оксид алюминия, алюминат магния или алюминат кальция. В альтернативном варианте осуществления можно использовать структурированные катализаторы, причем катализатор из никеля или благородного металла обеспечивается в виде слоя, нанесенного на сформованную металлическую или керамическую структуру, или катализаторы могут быть представлены во множестве контейнеров, размещенных внутри труб. Реакции парового риформинга протекают в трубах над катализатором парового риформинга при температурах выше 350°C, и, как правило, технологическая текучая среда, выходящая из труб, имеет температуру в диапазоне 650-950°C. Трубы нагревают теплообменной средой, протекающей вокруг наружной части труб, которая может иметь температуру в диапазоне от 900 до 1300°C. В пламенной установке риформинга это тепло обеспечивается путем сжигания топливного газа с воздухом. В установке риформинга с газовым подогревом тепло может быть обеспечено отходящим газом, но предпочтительно представляет собой автотермически конвертированный синтез-газ. Давление в трубах может находиться в диапазоне 10-80 бар абс.

В установке автотермического риформинга подаваемый газ частично сжигается в устройстве горелки, установленном, как правило, вблизи верхней части установки риформинга. Затем частично сожженный газ пропускают в адиабатических условиях через слой катализатора парового риформинга, расположенный ниже устройства горелки, чтобы привести газовую композицию в равновесие. Тепло для проведения эндотермической реакции парового риформинга подается посредством горячего частично сожженного конвертированного газа. Когда частично сожженный конвертированный газ вступает в контакт с катализатором парового риформинга, он охлаждается в результате протекания эндотермической реакции парового риформинга до температур в диапазоне 900-1100°C. Слой катализатора парового риформинга в установке вторичного риформинга, как правило, содержит никель на уровнях в диапазоне 5-30 мас.%, нанесенный на сформованные огнеупорные оксиды, но могут применяться и многослойные структуры, в которых самый верхний слой катализатора содержит благородный металл, такой как Pt или Rh, на подложке из оксида циркония. Такое устройство парового риформинга и катализаторы имеются в продаже.

В предпочтительном способе стадия генерирования синтез-газа включает риформинг углеводорода, в частности природного газа, в установке риформинга с газовым подогревом для получения газового потока, содержащего водород, монооксид углерода, диоксид углерода и пар, и стадию автотермического риформинга, в которой конвертированный газ дополнительно конвертируется в установке автотермического риформинга с использованием кислорода для получения потока синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода, диоксид углерода и пар.

Синтез-газ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, пар и может содержать небольшое количество непрореагировавшего метана и меньшие количества инертных газов, таких как азот и аргон. Содержание водорода в синтез-газе в пересчете на влажный газ, т. е. с учетом пара, может находиться в диапазоне от 30 до 50 об. %. Содержание монооксида углерода в синтез-газе в пересчете на влажный газ может находиться в диапазоне от 6 до 20 об. %. Состав синтез-газа также может быть представлен в пересчете на сухой газ. Содержание водорода в синтез-газе в пересчете на сухой газ, т. е. без учета пара, может находиться в диапазоне от 60 до 80 об. %. Содержание монооксида углерода в синтез-газе в пересчете на сухой газ может находиться в диапазоне от 10 до 30 об. %.

В способе содержание водорода в смеси синтез-газа увеличивают путем воздействия на нее одной или более стадий конверсии водяного газа, таким образом получая обогащенный водородом газ и одновременно преобразуя монооксид углерода в конвертированном газе в диоксид углерода. Реакция может быть представлена следующим образом:



Молярное соотношение пара к сухому газу в подаваемом материале для установки конверсии водяного газа может находиться в диапазоне от 0,7 до 2,0:1, предпочтительно от 0,7 до 1,2:1, более предпочтительно от 0,7 до 1,0:1. Когда генерирование синтез-газа осуществляется с избытком пара, нет необходимости добавлять пар в смесь синтез-газа, чтобы обеспечить наличие достаточного количества пара для реакции конверсии водяного газа. Однако при необходимости можно добавлять дополнительный пар.

Синтез-газ может быть подвергнут в установке конверсии водяного газа одной или более стадиям конверсии водяного газа с образованием потока обогащенного водородом газа или потока "конвертированного" газа.

В настоящем изобретении установка конверсии водяного газа включает по меньшей мере одну стадию среднетемпературной конверсии, управляемую в адиабатическом режиме (MTS) или с охлаждением (так называемая изотермическая конверсия, ITS). Соответственно, в настоящем изобретении установка конверсии водяного газа содержит по меньшей мере один реактор, работающий в адиабатическом режиме или с охлаждением с температурой на входе в диапазоне от 200 до 280°C и температурой на выходе

ниже 360°C. В отличие от предшествующих способов, эта стадия конверсии водяного газа не работает ниже по потоку от обычной стадии высокотемпературной конверсии. Соответственно, в настоящем изобретении синтез-газ, содержащий водород и монооксид углерода, охлаждают до температуры на входе в диапазоне от 200 до 280°C и пропускают, без предварительного регулирования содержания монооксида углерода, в адиабатическом режиме или с охлаждением, через слой катализатора.

Использование стадии изотермической конверсии, т. е. стадии с теплообменом в конвертере для конверсии таким образом, что экзотермическая реакция в слое катализатора происходит в контакте с теплообменными поверхностями, отводящими тепло, обеспечивает возможность очень эффективного использования потока синтез-газа. Хотя для описания охлаждаемого конвертера для конверсии использован термин "изотермический", может происходить относительно небольшое повышение температуры газа между входом и выходом таким образом, что температура потока обогащенного водородом газа на выходе конвертера для изотермической конверсии может быть на 1-25 градусов по Цельсию выше температуры на входе. Температура на входе для реактора изотермической конверсии может быть выше, чем в адиабатическом реакторе, например, температура на входе для реактора изотермической конверсии может находиться в диапазоне от 230 до 250°C. Стандартным охладителем может быть вода под таким давлением, чтобы происходило частичное или полное кипение. Вода может находиться в трубках, окруженных катализатором, или наоборот. Полученный пар может быть использован, например, для приведения в действие турбины, например для электропитания, или для обеспечения технологического пара для его подачи в процесс. В предпочтительном варианте осуществления пар, генерируемый на стадии изотермической конверсии, используют для добавления пара, используемого в паровом риформинге. Это повышает эффективность способа.

При необходимости стадия адиабатической низкотемпературной конверсии может быть включена ниже по потоку от стадии изотермической конверсии для максимального увеличения обогащения водорода выше по потоку от стадии удаления диоксида углерода. Однако авторы настоящего изобретения обнаружили, что превосходная эффективность может быть обеспечена с помощью одного конвертера для изотермической конверсии.

Катализатор, используемый в реакторе, работающем в условиях MTS или ITS, содержит от 30 до 70% по массе меди в пересчете на CuO в комбинации с оксидом цинка, оксидом алюминия и оксидом кремния, причем указанный катализатор имеет содержание оксида кремния в пересчете на SiO<sub>2</sub> в диапазоне от 0,1 до 5,0 мас. %.

Содержание меди в пересчете на CuO предпочтительно составляет от 45 до 65 мас. %. Массовое соотношение Cu:Zn (в пересчете на CuO:ZnO) может находиться в диапазоне от 1,4:1 до 3,0:1. Содержание цинка в пересчете на ZnO может находиться в диапазоне 20-50 мас. %, предпочтительно 20-40 мас. %. Содержание алюминия в пересчете на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может находиться в диапазоне 5-40 мас. %, предпочтительно 8-25 мас. %. Один или более промоторных оксидов металлов, выбранных из оксидов Mg, Co, Mn, V, Ti, Zr или редкоземельных элементов, могут, необязательно, присутствовать в количестве в диапазоне 0-5 мас. %. Промоторы могут стабилизировать медь или улучшать свойства опорной фазы. Соединения магния и циркония предпочтительны при 0,1-5% по массе.

Катализатор содержит оксид кремния и может иметь атомное соотношение Si:Al в диапазоне от 0,004 до 0,2:1. Количество оксида кремния в катализаторе оказывается оптимальным при атомном соотношении Si:Al в диапазоне от 0,03 до 0,09:1. Таким образом, количество оксида кремния в катализаторе относительно невелико и может присутствовать в прокаленном катализаторе в количестве в диапазоне от 0,1 до 5,0% по массе, предпочтительно от 0,1 до 2,0% по массе, более предпочтительно от 0,2 до 1,0% по массе.

Катализатор, изготовленный указанным способом, может иметь площадь поверхности меди  $\geq 40$  м<sup>2</sup>/г катализатора, предпочтительно  $\geq 50$  м<sup>2</sup>/г катализатора, более предпочтительно  $\geq 55$  м<sup>2</sup>/г катализатора, наиболее предпочтительно  $\geq 60$  м<sup>2</sup>/г катализатора. Можно обеспечить площади поверхности меди вплоть до около 70 м<sup>2</sup>/г катализатора. Площадь поверхности меди можно легко установить с использованием реакционной фронтальной хроматографии, например, как описано в EP-A-0202824.

Площадь поверхности катализатора по БЭТ, определенная методом физической сорбции азота (в соответствии со способом ASTM D 3663-03), может составлять  $\geq 75$  м<sup>2</sup>/г и предпочтительно  $\geq 100$  м<sup>2</sup>/г. Можно обеспечить площади поверхности по результатам измерения методом БЭТ вплоть до приблизительно 140 м<sup>2</sup>/г. Площади поверхности по результатам измерения методом БЭТ определяют надлежащим образом на измельченной грануле.

Катализатор содержит CuO и ZnO, и соотношение максимальной интенсивности пика, полученного из ZnO, к пику, полученному из CuO, при измерении с помощью XRD может составлять 0,26:1 или выше, предпочтительно 0,30:1 или выше. Эти кристаллографические свойства возникают в результате комбинации композиции и способа получения катализатора.

В катализаторе оксид цинка, оксид алюминия и оксид кремния существенно не восстанавливаются до металла в условиях способа конверсии водяного газа и, как правило, присутствуют в катализаторе в виде оксидов. И напротив, медь легче восстанавливается до активной элементарной формы. Медь перед

использованием может быть восстановлена либо *ex-situ*, либо *in-situ* с получением кристаллитов каталитически активной металлической меди.

Катализатор может быть получен способом однократного осаждения или способом двойного осаждения с различными предшественниками оксида кремния, которые могут быть добавлены в один или более моментов во время получения катализатора.

В одном варианте осуществления катализатор может быть получен способом, включающим следующие стадии: (i) формирование в водной среде гомогенной смеси, включающей совместный осадок соединений меди и цинка с оксидами алюминия и кремния, причем оксид алюминия представлен алюмоксидным золем, (ii) извлечение, промывку и сушку гомогенной смеси с получением высушенной композиции и (iii) прокаливание и формование высушенной композиции с получением катализатора.

Такой совместный осадок можно получить путем смешивания кислого водного раствора, содержащего соединения меди и цинка в соответствующем соотношении, и объединения его с водным раствором щелочного осадителя. Соединения меди и цинка предпочтительно представляют собой нитраты. Щелочной осадитель может представлять собой карбонат щелочного металла, гидроксид щелочного металла или их смесь. Щелочной осадитель предпочтительно включает карбонат щелочного металла. Можно использовать калиевые или натриевые осадители, но предпочтительным является калиевый осадитель, поскольку, как обнаружили авторы изобретения, он легче удаляется промыванием из осажденной композиции, чем натриевый осадитель. Реакция щелочного осадителя с соединениями меди и цинка в кислом водном растворе вызывает выпадение смешанного медно-цинкового осадка. Такое осаждение можно проводить при температурах в диапазоне от 10 до 80°C, но предпочтительно его проводят при повышенной температуре, т.е. в диапазоне от 40 до 80°C, более предпочтительно от 50 до 80°C, особенно от 60 до 80°C, поскольку было обнаружено, что это дает мелкие кристаллиты, которые после прокалывания обеспечивают более высокие площади поверхности меди.

Кислый и щелочной растворы можно добавлять один к другому в сосуде для осаждения, но предпочтительно их вводят в сосуд для осаждения одновременно, так что pH в сосуде для осаждения поддерживается в диапазоне от 6 до 9, предпочтительно от 6 до 7, после чего образующуюся суспензию осадка состаривают, предпочтительно в отдельном сосуде для состаривания, при температуре в диапазоне от 10 до 80°C, предпочтительно в диапазоне от 40 до 80°C, более предпочтительно от 50 до 80°C, особенно от 60 до 80°C, для получения кристаллических соединений, предпочтительно кристаллических гидроксикарбонатных соединений, меди и цинка. Получение совместного осадка и состаривание предпочтительно проводят с обеспечением фаз малахита  $[\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]$ , смитсонита  $[\text{ZnCO}_3]$  и/или цинкового малахита  $[(\text{Cu}/\text{Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]$ , что можно определить с помощью рентгеновской дифрактограммы (XRD).

Катализатор можно получать с использованием алюмоксидного золя. Алюмоксидный золь представляет собой водную коллоидную дисперсию гидроксида алюминия, включая бемит и псевдобемит. pH дисперсии может надлежащим образом составлять <7, предпочтительно находиться в диапазоне от 3 до 4. Алюмоксидный золь можно надлежащим образом добавить в сосуд для осаждения. Предпочтительно алюмоксидный золь добавляют в сосуд для осаждения отдельно от кислого раствора металлов или раствора щелочного осадителя, поскольку было обнаружено, что это улучшает свойства катализатора. Алюмоксидные золи доступны в продаже, или их можно получить известными способами. Концентрация оксида алюминия в золе может составлять от 30 до 200 г/литр. Особенно соответствующие целям настоящего изобретения алюмоксидные золи включают дисперсии коллоидно диспергированного бемита со средним размером частиц D50 в диапазоне от 5 до 200 нм, предпочтительно от 5 до 100 нм, более предпочтительно 5-50 нм, в диспергированном состоянии. Такие золи доступны в продаже.

Катализатор содержит оксид кремния. Если в качестве оксида кремния используют кремнийоксидный золь, его можно добавить в кислый раствор металлов и/или алюмоксидный золь и/или добавить в сосуд для осаждения и/или сосуд для состаривания. Особенно соответствующие целям настоящего изобретения кремнийоксидные золи включают водные дисперсии коллоидно диспергированного оксида кремния с размером частиц в диапазоне 10-20 нм. pH дисперсии может составлять <7, предпочтительно находиться в диапазоне от 2 до 4. Концентрация оксида кремния в золе может составлять 100-400 г/литр. Такие золи доступны в продаже, например Snowtex-O компании Nissan Chemicals и HSA компании Grace Ludox.

При использовании в качестве источника оксида кремния водорастворимого силиката, такого как силикат щелочного металла, его можно добавлять в раствор щелочного осадителя и/или в алюмоксидный золь и/или в сосуд для осаждения и/или в сосуд для состаривания. Соответствующие целям настоящего изобретения силикаты щелочного металла представляют собой растворимые силикаты натрия и растворимые силикаты калия. Такие силикаты щелочных металлов доступны в продаже, например Kasil 1 компании PQ Corporation, Kasolv 16 компании PQ Corporation или Zacsil 18 компании Zaclon LLC. При использовании силиката щелочного металла в качестве источника оксида кремния в катализаторе входящий в состав силиката щелочного металла щелочной металл предпочтительно совпадает с щелочным металлом в растворе осадителя, поскольку это улучшает отмываемость, извлечение катализатора и повторное использование растворов отходов при крупномасштабном производстве. Количество кремния в

пересчете на  $\text{SiO}_2$  в растворе силиката щелочного металла может находиться в диапазоне 15-30 мас. %.

При использовании в качестве источника оксида кремния органосиликата, такого как алкилсиликат формулы  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , где R = C1-C4 алкил, поскольку при контакте с водой он будет гидролизироваться, его предпочтительно добавляют в алюмооксидный золь или в сосуды для осаждения и/или состаривания.

После соосаждения и состаривания гомогенную смесь извлекают, например путем отделения от маточных растворов с использованием известных способов, таких как фильтрование, декантирование или центрифугирование, и промывают для удаления остатков растворимых солей.

Промывку гомогенной смеси можно проводить с использованием стандартного оборудования, такого как рамные фильтр-прессы, например путем ресуспендирования смеси один или более раз в обессоленной воде или путем динамической фильтрации в тангенциальном потоке с использованием загустителя Artisan или Shriver перед извлечением.

Извлеченную гомогенную смесь высушивают с получением высушенной композиции. Такая сушка может включать нагрев влажной смеси дискретными этапами или непрерывно в течение продолжительного времени вплоть до достижения максимальной температуры. Стадию сушки можно проводить при температурах в диапазоне от 90 до 150°C, предпочтительно от 90 до 130°C, на воздухе или в инертном газе, с использованием стандартного оборудования для сушки, такого как печь, сушильный барабан, распылительная сушилка или аналогичное оборудование.

Высушенная композиция, как правило, находится в виде порошка. Высушенная композиция может включать один или более гидроксикарбонатов меди и цинка, а также оксиды алюминия и кремния.

Высушенную композицию прокаливают и формуют с получением катализатора. Высушенную композицию можно прокалывать, т. е. нагревать, для конвертации соединений меди и цинка, а также любых имеющихся промоторных соединений, в их соответствующие оксиды до формования, или, что менее предпочтительно, высушенную композицию можно сформовать в требуемые элементы до прокалывания. Этот последний способ является менее предпочтительным, поскольку прокалывание сформованных элементов, как правило, снижает их прочность и усложняет контроль плотности гранул. Прокалывание можно проводить при температурах в диапазоне от 250 до 500°C, предпочтительно от 280 до 450°C.

Формованные элементы предпочтительно представляют собой гранулы. Таким образом, с высушенным или прокаленным порошком можно провести операцию гранулирования, необязательно после предварительной компактификации порошка, что может улучшить процесс гранулирования. Гранула может надлежащим образом представлять собой цилиндрическую гранулу. Цилиндрические гранулы для процессов конверсии оксида углерода надлежащим образом имеют диаметр в диапазоне от 2,5 до 10 мм, предпочтительно 3-10 мм и аспектное отношение (т. е. длина/диаметр) в диапазоне от 0,5 до 2,0. Альтернативно, формованный элемент может иметь форму кольца. В особенно соответствующем целям настоящего изобретения варианте осуществления формованный элемент имеет форму цилиндра, имеющего две или более, предпочтительно от 3 до 7, канавок, проходящих вдоль его длины. Соответствующие цилиндрические формы с куполом, имеющие одну или более канавок, описаны в документе WO 2010/029325 авторов изобретения, который включен в настоящий документ путем ссылки.

Гранулы, в частности цилиндрические гранулы с плоскими или куполообразными торцами, как описано выше, предпочтительно изготовлены с плотностями гранул в диапазоне от 1,8 до 2,5 г/см<sup>3</sup>, предпочтительно от 1,9 до 2,4 г/см<sup>3</sup>. Плотность гранул можно легко определить путем расчета объема из размеров гранулы и измерения ее массы. При повышении плотности объем для внедрения газа в формованных элементах снижается, что в свою очередь снижает проницаемость для реагирующих газов. Таким образом, для плотностей >2,5 г/см<sup>3</sup> реакционная способность катализатора может оказаться менее оптимальной, несмотря на высокое объемное содержание меди. Для плотностей <1,8 г/см<sup>3</sup> прочность на раздавливание может оказаться недостаточной для долговременного использования в современных способах конверсии оксида углерода.

В другом варианте осуществления катализатор может быть получен способом, включающим следующие стадии: (а) объединение кислого медьсодержащего раствора с раствором карбоната щелочного металла на первой стадии осаждения с образованием первого осадка, (б) объединение кислого алюминийсодержащего раствора, дополнительно содержащего одно или более соединений металлов, выбранных из соединений меди, соединений цинка и промоторных соединений, с раствором основного осадителя на второй стадии осаждения с образованием второго осадка, (с) приведение в контакт первого и второго осадков на дополнительной стадии смешивания с образованием предшественника катализатора и (d) промывка, сушка и прокалывание предшественника катализатора с образованием медьсодержащего катализатора, причем предшественник оксида кремния включен в первую стадию осаждения, вторую стадию осаждения или стадию смешивания осадка. Промывку, сушку, прокалывание и формование можно выполнять как описано выше.

В еще одном варианте осуществления катализатор может быть получен способом, включающим следующие стадии: (а) объединение кислого медьсодержащего раствора с раствором основного осадителя на первой стадии осаждения с образованием первого осадка, (б) объединение раствора алюмината щелочного металла с кислым раствором на второй стадии осаждения с образованием второго осадка, (с)

приведение в контакт первого и второго осадков вместе на дополнительной стадии смешивания осадка с образованием предшественника катализатора и (d) промывка, сушка и прокаливание предшественника катализатора с образованием медьсодержащего катализатора, причем по меньшей мере 70% по массе меди в катализаторе присутствует в первом осадке, а предшественник оксида кремния включен на первой стадии осаждения, второй стадии осаждения или стадии смешивания осадка. Промывку, сушку, прокаливание и формование можно выполнять как описано выше.

После одной или более стадий конверсии обогащенный водородом газ охлаждают, например, в установке рекуперации тепла, до температуры ниже точки росы так, чтобы пар конденсировался. Впоследствии жидкий водный конденсат может быть отделен с помощью одного или более газожидкостных сепараторов, между которыми может быть осуществлен один или более дополнительных этапов охлаждения. Можно использовать любой охладитель. Предпочтительно охлаждение потока обогащенного водородом газа сначала осуществляют при теплообмене с технологическим конденсатом. В результате может образовываться поток нагретой воды, которую можно использовать для подачи некоторой части или всего пара, необходимого для парового риформинга. Таким образом, в одном варианте осуществления конденсат, извлеченный из обогащенного водородом газа, используют для получения по меньшей мере части пара для парового риформинга. Поскольку конденсат может содержать аммиак, метанол, цианид водорода и  $\text{CO}_2$ , возврат конденсата с образованием пара является предпочтительным способом возврата водорода и углерода в процесс.

Предпочтительно осуществляют один или более дополнительных этапов охлаждения. Охлаждение может быть выполнено путем теплообмена за один или более этапов с использованием деминерализованной воды, воздуха или их комбинации. В предпочтительном варианте осуществления охлаждение осуществляют при теплообмене с одной или более жидкостями в установке разделения  $\text{CO}_2$ . В особенно предпочтительном варианте осуществления поток обогащенного водородом газа охлаждают при теплообмене с конденсатом с последующим охлаждением с помощью жидкости с  $\text{CO}_2$  из испарителя-рекуператора. Впоследствии охлажденный конвертированный газ может быть подан в первый газожидкостный сепаратор, отделенный газ дополнительно охлаждают водой и/или воздухом и подают во второй сепаратор перед дальнейшим охлаждением водой и/или воздухом и подачей в третий сепаратор. Предпочтительно осуществляют два или три этапа отделения конденсата. Некоторую часть конденсата или весь конденсат можно использовать для генерации пара для парового риформинга. Любой конденсат, не использованный для генерирования пара, может быть направлен на водоочистку в качестве стока.

Как правило, поток обогащенного водородом газа содержит от 10 до 30 об.% диоксида углерода (в пересчете на сухое вещество). В указанном способе после отделения конденсированной воды диоксид углерода отделяют от полученного потока обезвоженного обогащенного водородом газа.

Стадия отделения диоксида углерода может быть выполнена с использованием физической системы промывки или реакционной системы промывки, предпочтительно реакционной системы промывки, в частности аминовой системы промывки. Диоксид углерода может быть отделен с применением процесса извлечения кислого газа (AGR). В способе 1 AGR поток обезвоженного обогащенного водородом газа (т. е. обезвоженного конвертированного газа), вступает в контакт с потоком приемлемой абсорбирующей жидкости, такой как амин, в частности раствор метилдиэтанолamina (MDEA), таким образом, что диоксид углерода поглощается жидкостью с получением насыщенной абсорбирующей жидкости и потока газа с пониженным содержанием диоксида углерода. Впоследствии насыщенную абсорбирующую жидкость регенерируют посредством нагревания для десорбции диоксида углерода и получения регенерированной абсорбирующей жидкости, которую впоследствии возвращают на стадию абсорбции диоксида углерода. В альтернативном варианте осуществления метанол или гликоль могут быть использованы для захвата диоксида углерода аналогично амину. В предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере часть этого нагрева осуществляют при теплообмене с потоком обогащенного водородом газа. Если этап отделения диоксида углерода осуществляют в виде одного процесса сжатия, т. е. по существу одинаковое давление используют на этапах абсорбции и регенерации, потребуется лишь небольшое повторное сжатие рециркулированного диоксида углерода.

Рециркулированный диоксид углерода, например из AGR, может быть сжат и использован для получения химических веществ, отправлен на хранение или утилизацию, либо использован в процессах повышения нефтеотдачи (EOR).

После отделения диоксида углерода на выходе процесса получают поток неочищенного газообразного водорода. Поток неочищенного водорода может содержать 90-99 об.% водорода, предпочтительно 95-99 об.% водорода, при этом остаток содержит метан, монооксид углерода, диоксид углерода и инертные газы. Содержание метана может находиться в диапазоне 0,25-1,5 об.%, предпочтительно 0,25-0,5 об.%. Содержание монооксида углерода может находиться в диапазоне 0,5-2,5 об.%, предпочтительно 0,5-1,0 об.%. Содержание диоксида углерода может находиться в диапазоне 0,01-0,5 об.%, предпочтительно 0,01-0,1 об.%.

В то время как этот поток газообразного водорода может быть достаточно чистым для многих целей, желательно пропустить водород в установку очистки для получения очищенного газообразного водорода и топливного газа так, чтобы топливный газ можно было использовать в способе в качестве аль-

тернативы внешним источникам топлива для сведения к минимуму выбросов  $\text{CO}_2$  в ходе выполнения способа.

Установка очистки может, соответственно, содержать мембранную систему, систему адсорбции при переменной температуре или систему короткоциклового адсорбции. Такие системы имеются в продаже. Установка очистки предпочтительно представляет собой установку короткоциклового адсорбции. Такие установки содержат регенерируемые пористые адсорбирующие материалы, которые избирательно захватывают газы, отличные от водорода, и, таким образом, очищают его. Установка очистки продуцирует поток чистого водорода, предпочтительно с чистотой свыше 99,5 об.%, более предпочтительно свыше 99,9 об.%, который может быть сжат и использован ниже по потоку для питания или процесса нагревания, например, с его использованием в качестве топлива в газовой турбине (GT), либо путем нагнетания в бытовую или промышленную газопроводную систему. Чистый водород также может использоваться в последующем процессе химического синтеза. Таким образом, поток чистого водорода может быть использован для получения аммиака путем его реакции с азотом в установке синтеза аммиака. В альтернативном варианте осуществления чистый водород можно использовать с газом, содержащим диоксид углерода для получения метанола в установке для производства метанола. В альтернативном варианте осуществления чистый водород можно использовать с газом, содержащим монооксид углерода, для синтеза углеводородов в производственной установке Фишера - Тропша. Можно использовать любые известные технологии производства аммиака, метанола или производственные технологии Фишера - Тропша. В альтернативном варианте осуществления водород может использоваться для обновления углеводородов, например, путем гидрообработки или гидрокрекинга углеводородов на предприятии по переработке углеводородного сырья либо с применением другого процесса, в котором может применяться чистый водород.

Изобретение описано со ссылкой на прилагаемые чертежи, причем:

на фиг. 1 представлена принципиальная схема технологического процесса в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения.

Специалистам в данной области будет понятно, что чертежи являются схематическими и что в промышленной установке могут потребоваться дополнительные элементы оборудования, такие как емкости для флегмы, насосы, вакуумные насосы, датчики температуры, датчики давления, клапаны для сброса давления, управляющие клапаны, контроллеры расхода, контроллеры уровня, баки для временного содержания, баки для хранения и т. п. Обеспечение таких дополнительных элементов оборудования не является частью настоящего изобретения и осуществляется в соответствии с обычной практикой проектирования объектов химической промышленности.

На фиг. 1 поток, содержащий метан 10, пар 12 и поток 14 кислорода, подают в установку 16 генерирования синтез-газа, содержащую установку риформинга с газовым подогревом и установку автотермического риформинга. Природный газ представляет собой пар, конвертированный паром в нагреваемых снаружи заполненных катализатором трубах, и конвертированный газ, подвергнутый автотермическому риформингу в установке автотермического риформинга с кислородом, с генерированием смеси синтез-газа, содержащей водород, диоксид углерода, монооксид углерода и пар. Смесь синтез-газа охлаждают до требуемой температуры на входе в процессе теплообмена с водой для генерирования пара (не показан) и подают по линии 18 в установку 20 конверсии водяного газа, состоящую из реактора изотермической конверсии, содержащего слой катализатора конверсии водяного газа, как описано в настоящем документе, для генерирования смеси обогащенного водородом газа, в которой содержание водорода и диоксида углерода увеличивается, а содержание пара и монооксида углерода уменьшается. Необязательно, обогащенный водородом газ могут подавать в реактор низкотемпературной конверсии, включенный в установку конверсии водяного газа ниже по потоку от реактора изотермической конверсии. Обогащенную водородом газовую смесь подают из установки 20 конверсии водяного газа по линии 22 в установку 24 рекуперации тепла, которая охлаждает обогащенный водородом газ для конденсации пара. Конденсат отделяют в одном или более газожидкостных сепараторах и извлекают из установки 24 по линии 26. Конденсат рециркулируют по линии 26 в установку 16 генерирования синтез-газа для генерирования пара для установки риформинга с газовым подогревом и/или установки автотермического риформинга. Обезвоженный обогащенный водородом газ подают из установки 24 рекуперации тепла по линии 28 в установку 30 для удаления диоксида углерода, работающую с помощью реакционноспособной адсорбции. Поток диоксида углерода извлекают из установки 30 отделения по линии 32. Поток водорода извлекают из установки 30 удаления диоксида углерода по линии 34 и пропускают в необязательную установку 36 очистки водорода, содержащую мембранную систему, систему адсорбции при переменной температуре или систему короткоциклового адсорбции, в которой примеси в водороде удаляют для получения потока 38 водорода высокой чистоты, содержащего более 99,5 об.%  $\text{H}_2$ .

Изобретение дополнительно проиллюстрировано путем ссылки на следующие примеры.

Пример 1.

Состав  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{SiO}_2$  получали путем осаждения смешанного раствора нитратов металлов, содержащего нитраты Cu, Zn и Mg, по отношению к раствору карбоната калия при pH 6,3-6,8 и температуре 65-70°C с одновременным добавлением смешанной коллоидной дисперсии, содержащей как

бемит, так и оксид кремния (Snowtex ST-O) при расходах и концентрациях, необходимых для достижения конечной композиции, как показано ниже в табл. 1. После осаждения полученную суспензию составили в течение до 2 ч при 65-70°C, фильтровали, промывали, высушивали и прокаливали при 350°C. Наконец, прокаленный порошок гранулировали до конечной плотности гранул 2,32 г/мл.

Рентгеновскую дифрактограмму (XRD) получали на порошкообразном катализаторе с использованием дифрактометра Bruker D8, снабженного зеркалом Гебеля, детектором Лунхеуе и медной рентгеновской трубкой. Идентификацию фаз проводили с помощью программного обеспечения Bruker EVA v5.1.0.5. Полученная дифрактограмма представлена на фиг. 2. Соотношение интенсивности пика ZnO при около 32,5° к интенсивности пика CuO при 35° составляет 0,47:1.

Сравнительный пример 1.

Повторяли способ примера 1 за исключением того, что коллоидная дисперсия не содержала Snowtex ST-O.

Таблица 1

Катализаторы	CuO, масс. %	ZnO, масс. %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , масс. %	MgO, масс. %	SiO <sub>2</sub> , масс. %	Площадь поверхности Cu, м <sup>2</sup> /г катализатора
Пример 1	62,8	24,8	10,5	1,1	0,39	58
Сравнительный пример 1	63,7	23,4	11,2	0,86	0,00	54

Испытания катализаторов проводили с использованием реактора Micro-Berty, работающего в адиабатическом режиме. Поток синтез-газа подавали в реактор посредством контроллера массового расхода. Сухой газ смешивали с подачей воды в сосуде испарителя в сборе, и влажный газ передавали в нагретый и перемешиваемый реактор через нагретую линию. Система конденсатора ниже по потоку от реактора удаляла избыток воды из газового потока. Отбираемый сухой газ подавали в калиброванный ИК-анализатор, измеряющий концентрацию CO, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>.

Восстановление катализатора. В каждом испытании в бункер реактора загружали 0,8 г катализатора. Испытание проводили при 31 бар изб. Для восстановления катализатора вводили 2% водорода в азоте со скоростью 100 л/ч и при 120°C, а затем температуру в реакторе повышали до 280°C в течение 14 ч, а затем выдерживали в течение 6 ч.

Испытания. После восстановления состав сухого газа был установлен на 71% H<sub>2</sub>, 17% CO, 12% CO<sub>2</sub> при поддержании потока 100 л/ч. Одновременно начали добавлять воду, чтобы получить молярное соотношение пар:сухой газ 0,8:1, и катализатор испытывали в течение 120 ч при 280°C с одновременным контролем конверсии CO. Полученные результаты показаны на фиг. 3, где соотношение X/X<sub>i</sub> нанесено на график для каждого катализатора, причем X<sub>i</sub> определяется как начальная конверсия CO, измеренная в каждом случае, а X представляет собой соответствующую конверсию после указанного периода времени на линии. E1 представляет собой пример 1, SE1 представляет собой сравнительный пример 1. На этом графике четко показана улучшенная стабильность катализатора, содержащего небольшое количество оксида кремния.

В дополнительном испытании описанный выше способ повторяли с начальным периодом старения 5 дней при 280°C, с последующим дополнительным периодом старения 5 дней при 300°C для ускорения старения. В этом случае в конце как первого, так и второго периодов старения выполняли сканирование потока при 220°C на обоих катализаторах, чтобы получить кривые конверсии в зависимости от скорости потока. Затем эти кривые использовали для оценки относительной активности путем определения соотношения расхода, необходимого для каждого катализатора для достижения определенной конверсии. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Катализатор	Относительная активность по отношению к SE1 после 5-дневного старения при 280 °C	Относительная активность по отношению к SE1 после дополнительного 5- дневного старения при 300 °C
Пример 1	1,21	1,35

Это испытание снова четко демонстрирует улучшенные характеристики катализатора, содержащего оксид кремния.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения водорода, включающий следующие стадии:

(a) генерирование синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода, диоксид углерода и пар в установке генерирования синтез-газа;

(b) повышение содержания водорода в синтез-газе и уменьшение содержания монооксида углерода путем воздействия на него одной или более стадий конверсии водяного газа в установке конверсии водяного газа с получением обогащенного водородом газа, причем установка конверсии водяного газа включает стадию среднетемпературной конверсии или изотермической конверсии,

(c) охлаждение обогащенного водородом газа и отделение от него конденсированной воды,

(d) пропускание полученного обезвоженного обогащенного водородом газа в установку отделения диоксида углерода с получением потока газообразного диоксида углерода и потока газообразного водорода,

причем синтез-газ из стадии (a) подают без регулирования содержания монооксида углерода в реактор конверсии водяного газа, работающий в адиабатическом режиме или с охлаждением, при температуре на входе в диапазоне от 200 до 280°C и температуре на выходе ниже 360°C, и содержащий катализатор, содержащий 30-70% по массе меди в пересчете на CuO в комбинации с оксидом цинка, оксидом алюминия и оксидом кремния, причем указанный катализатор имеет содержание оксида кремния в пересчете на SiO<sub>2</sub> в диапазоне от 0,1 до 5,0 мас. %.

2. Способ по п.1, в котором генерирование синтез-газа включает одну или более стадий, выбранных из адиабатического предварительного риформинга, каталитического парового риформинга в установке риформинга с пламенным или газовым подогревом, аутотермического риформинга и каталитического частичного окисления, применяемых к газообразному или испаренному углеводороду, такому как природный газ, нефтяной газ или отходящий газ из нефтеперерабатывающего завода.

3. Способ по п.1, в котором генерирование синтез-газа включает некаталитическое частичное окисление или газификацию углеродсодержащего сырья, такого как уголь, биомасса или коммунально-бытовые отходы, необязательно, с последующей одной или более стадиями каталитического парового риформинга или аутотермического риформинга.

4. Способ по п.1 или 2, в котором установка генерирования синтез-газа содержит установку аутотермического риформинга, в которую подается конвертированный синтез-газ, полученный из находящейся выше по потоку адиабатической установки предварительного риформинга, пламенной установки парового риформинга или установки риформинга с газовым подогревом.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором содержание водорода в синтез-газе, подаваемом в реактор конверсии водяного газа, в пересчете на влажный газ находится в диапазоне 30-50 об.%, а содержание монооксида углерода в синтез-газе, подаваемом в реактор конверсии водяного газа в пересчете на влажный газ, находится в диапазоне 6-20 об. %.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором установка конверсии водяного газа включает стадию изотермической конверсии и, необязательно, находящуюся ниже по потоку стадию низкотемпературной конверсии.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором катализатор имеет содержание меди в пересчете на CuO в диапазоне от 45 до 65 мас. %.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором катализатор имеет содержание цинка в пересчете на ZnO в диапазоне 20-50 мас. %, предпочтительно 20-40 мас. %.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором катализатор имеет содержание алюминия в пересчете на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в диапазоне 5-40 мас. %, предпочтительно 8-25 мас. %.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором катализатор имеет один или более промоторных оксидов металлов, выбранных из оксидов Mg, Co, Mn, V, Ti, Zr или редкоземельных элементов, присутствующих в количестве в диапазоне 0,1-5 мас. %.

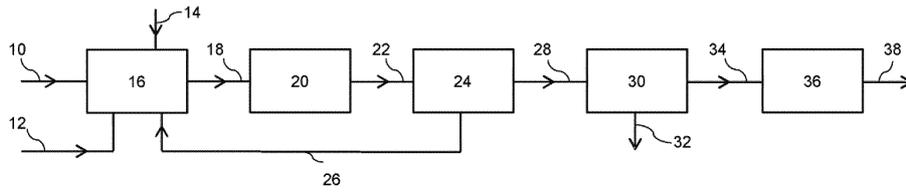
11. Способ по любому из пп.1-10, в котором катализатор имеет содержание оксида кремния в пересчете на SiO<sub>2</sub> в диапазоне от 0,1 до 2,0% по массе, предпочтительно от 0,2 до 1,0% по массе.

12. Способ по любому из пп.1-11, в котором стадию удаления диоксида углерода выполняют с применением физической системы промывки или реакционной системы промывки, предпочтительно реакционной системы промывки, в частности аминовой системы промывки.

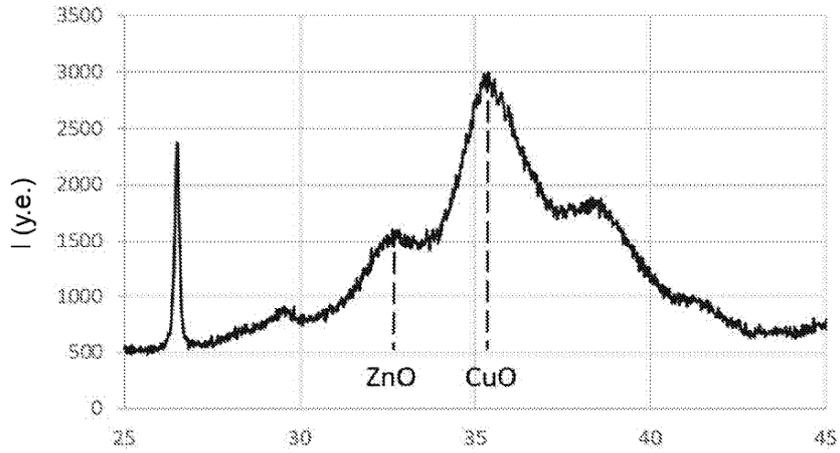
13. Способ по любому из пп.1-12, в котором один или более потоков в установке для удаления диоксида углерода нагревают в ходе теплообмена с потоком обогащенного водородом газа.

14. Способ по любому из пп.1-13, в котором способ дополнительно включает пропускание потока газообразного водорода в установку очистки для получения очищенного газообразного водорода.

15. Способ по п.14, в котором установка очистки представляет собой установку короткоциклового адсорбции или установку адсорбции при переменной температуре, предпочтительно установку короткоциклового адсорбции.

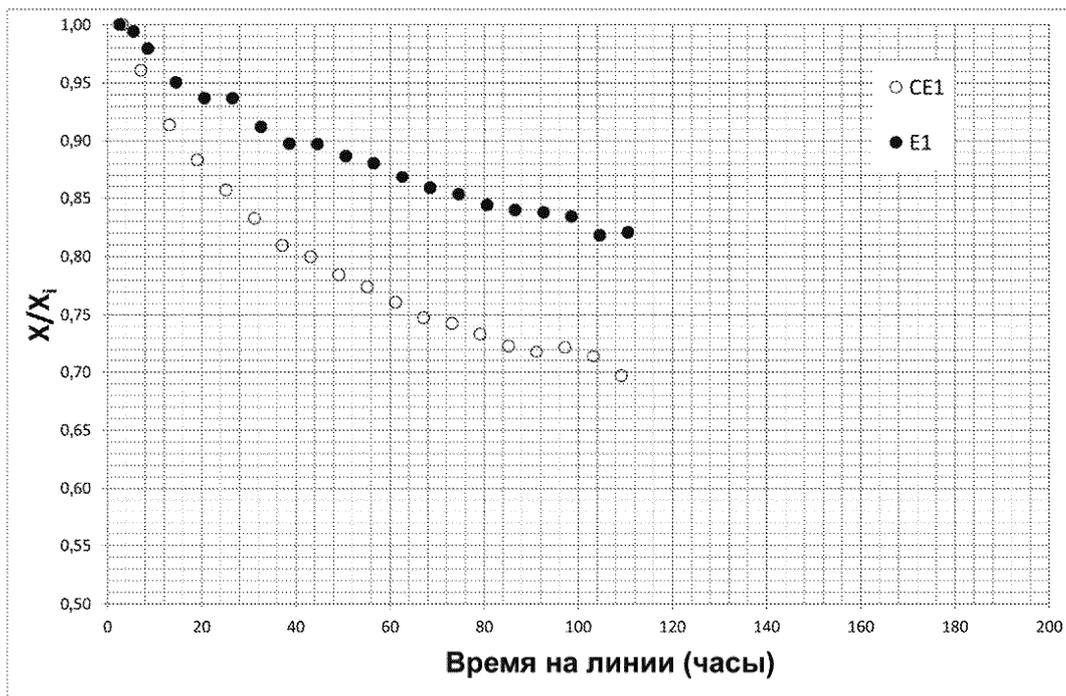


Фиг. 1



Градусы 2-тета

Фиг. 2



Фиг. 3

