

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **024259**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2016.08.31

(21) Номер заявки
201490510

(22) Дата подачи заявки
2012.09.03

(51) Int. Cl. **C01B 3/58** (2006.01)
C10K 1/34 (2006.01)
C10K 3/02 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/40 (2006.01)

(54) **СПОСОБ РИФОРМИНГА ГАЗА, ПОЛУЧЕННОГО ГАЗИФИКАЦИЕЙ**

(31) **11179907.8; 61/530,431**

(32) **2011.09.02**

(33) **EP; US**

(43) **2014.08.29**

(86) **PCT/FI2012/050851**

(87) **WO 2013/030463 2013.03.07**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
НЕСТЕ ОИЛ ОЙЙ (FI)

(72) Изобретатель:
**Симелл Пекка, Куркела Эса,
Хильтунен Илькка, Топпинен Сами,
Эйлос Исто (FI)**

(74) Представитель:
**Новоселова С.В., Липатова И.И.,
Дошечкина В.В., Рыбаков В.М.,
Хмара М.В. (RU)**

(56) **WO-A1-2007116121
EP-A2-2210858**

(57) В изобретении представлен способ риформинга газа, полученного газификацией, для разложения содержащихся в нем загрязнений и новое применение катализатора на основе драгоценного металла при предриформинге газа, полученного газификацией. В способе газ приводят в контакт с металлическим катализатором в присутствии окислителя. Согласно изобретению риформинг осуществляют в несколько стадий, причем по меньшей мере в одной из первых каталитических зон используют катализатор на основе благородного металла, а на второй стадии риформинга, которая следует за первой, используемым катализатором является металлический катализатор. Кислород подают раздельно в каждую из каталитических зон. Использование катализатора на основе благородного металла снижает риск деактивации металлических катализаторов и поэтому увеличивает срок службы катализатора.

B1

024259

024259

B1

Настоящее изобретение относится к способу риформинга газа, полученного газификацией, согласно ограничительной части п.1 формулы изобретения.

Согласно предложенному способу для разложения органических загрязнений, которые содержатся в газе, полученном газификацией, газ приводят в контакт с металлическим катализатором в риформере в присутствии окислителя.

Газификация посредством кислородного или парового дутья биомассы, например, древесины, торфа, соломы или отходов лесозаготовок генерирует газ, который содержит от примерно 35 до примерно 45 об.% водорода, от 20 до 30 об.% монооксида углерода, от 15 до 25 об.% диоксида углерода, от примерно 8 до примерно 12 об.% метана и от 3 до 5 об.% азота. Этот газ можно использовать, среди прочего, в качестве синтез-газа для получения топлива дизельной категории. Паровая/кислородная газификация биомассы является интересной альтернативой с точки зрения экономики, поскольку масштаб производства достаточно велик.

Проблемами, связанными с газификацией, являются большие вариации состава газа и процентного содержания загрязнений. Можно эффективно очищать газ, полученный газификацией, от содержащихся в нем смолистых загрязнений и аммиака, с использованием катализаторов при высокой температуре. Примерами катализаторов, пригодных для разложения смол, являются никелевые катализаторы и доломиты, рабочие температуры которых составляют не менее 800-900°C. Относительно известной технологии мы ссылаемся на публикацию Simell, P. Catalytic hot gas cleaning of gasification gas, MEE Publications № 3306 Espoo 1997.

Циркониевый катализатор (см. патент FI 110691), который был разработан Центром технических исследований Финляндии VTT, также эффективно разлагает смолы, особенно тяжелые углеводороды. Кроме того, циркониевый катализатор дает возможность использовать значительно более широкий диапазон температур, чем никелевый катализатор, то есть диапазон температур от 600 до 900°C.

В частности, при использовании никелевых катализаторов проблемой является требуемая высокая температура, а также тенденция к формированию нагара (кокса), обусловленному высокой температурой, в процессе кондиционирования каталитического газа. Проблема коксования еще более выражена при использовании синтез-газа, в котором также необходимо как можно более эффективно обеспечивать риформинг легких углеводородов (например, метана). В этом случае металлические катализаторы, в частности никель, необходимо использовать при очень высоких температурах (от 950 до 1100°C). Образование нагара приводит к накоплению углеродных отложений на катализаторах и реакторе и может в конечном итоге привести к закупориванию всего реактора.

При запуске процесса газификации использование никелевых или других металлических катализаторов также создает проблемы, поскольку температура в каталитическом блоке является относительно низкой - ниже 700°C. Во время запуска работа газификатора также иногда может быть нестабильной, а содержание смол в газообразном продукте при этом иногда может стать экстремально высоким. Такие условия совместно могут привести к накоплению углерода на никелевом катализаторе и закупориванию каталитического реактора, а также ускорить деактивацию никелевого катализатора.

Каталитический риформер, который используют для очистки газа, полученного газификацией, обычно нагревают с использованием частичного окисления (частичного сжигания) газа перед слоем катализатора или в слое катализатора; в этом случае процесс называют "автотермическим риформингом". После окисления газа его температура значительно повышается, при этом все в большей мере происходят также побочные термические реакции, то есть коксование.

Можно уменьшить коксование металлического катализатора в риформере за счет использования фазированного риформинга. Термин "фазированный риформинг" означает, что риформинг проводят в несколько стадий, то есть с использованием нескольких последовательно расположенных каталитических зон, в которых используют два или несколько катализаторов.

Согласно опубликованной Международной заявке на патент WO 2007/116121 ("Многостадийный способ риформинга газа, содержащего смолистые загрязнения, с использованием катализатора на основе циркония", авторы P. Simell и E. Kurkels) на первой стадии фазированного риформера ("стадия предриформинга" или "предриформер") используют циркониевый катализатор. В то время как газ частично окисляется в слое циркониевого катализатора, наиболее тяжелые смолистые соединения разлагаются до компонентов газа. В слое циркониевого катализатора почти не образуется углерод, и вследствие этого не происходит углеродная блокада реактора.

Однако результаты проведенных пробных прогонов показывают, что использование циркониевого катализатора в предриформере не всегда в достаточной мере снижает образование кокса. Это относится к тем случаям, когда на второй стадии необходимы очень высокие температуры (выше 900°C). Такие ситуации возникают, например, в тех применениях газификации синтетических материалов, в которых для фактического риформинга необходимо использовать никелевый катализатор при высоких температурах.

В таких условиях для обеспечения функциональности процесса важнее всего предотвратить образование кокса в первом слое катализатора (на стадии предварительного риформинга).

Также было обнаружено, что способность катализаторов, содержащих цирконий, обеспечивать разложение смолистых соединений зависит от температуры, и что особенно хорошие результаты получают

при относительно низких температурах (от примерно 500 до примерно 700°C).

Исходя из вышесказанного, задачей настоящего изобретения является устранение, по меньшей мере, некоторых недостатков, связанных с известной технологией, и обеспечение абсолютно нового решения обработки газа, полученного газификацией. В целом настоящее изобретение основано на обнаруженном факте, состоящем в том, что органические загрязнения (смолы и легкие углеводороды, такие как этилен и бутadiен), содержащиеся в газе, полученном газификацией, разлагаются в каталитическом риформере при температуре, лежащей в диапазоне от примерно 500 до примерно 900°C, и в присутствии катализатора на основе благородного металла, расположенного выше по течению относительно катализатора, содержащего цирконий.

На практике это может быть осуществлено посредством подачи газа, полученного газификацией, в процесс многостадийного риформинга, содержащий последовательно расположенные, по меньшей мере, первую зону каталитического риформинга, в которой использован катализатор, содержащий цирконий, вторую зону каталитического риформинга, в которой использован катализатор на основе благородного металла, и третью зону каталитического риформинга, в которой использован металлический катализатор. Первая и вторая зоны каталитического риформинга, образующие зону предварительного риформинга, способствуют заметному снижению коксования катализатора в третьей зоне риформинга.

Во время работы с газом, подаваемым в первую зону каталитического риформинга, обычно смешивают окислитель, например газообразный кислород. Кроме того, окислитель, например газообразный кислород, необязательно - в комбинации с паром, отдельно подают во вторую зону каталитического риформинга и предпочтительно также в третью зону каталитического риформинга.

Более конкретно, способ согласно настоящему изобретению в основном характеризуется теми признаками, которые заявлены в отличительной части п.1 формулы изобретения.

Настоящее изобретение обеспечивает значительные преимущества. Так, использование последовательности слоев катализаторов с катализатором (или катализаторами), содержащим цирконий, и с катализатором (или катализаторами) на основе благородного металла снижает риск деактивации последующих металлических катализаторов и, вследствие этого, увеличивает срок службы этого катализатора риформинга. Если реакции с образованием углерода предотвращены или значительно отсрочены, то предотвращается также закупорка реактора, вызванная образованием кокса. Можно использовать это решение во всех силовых установках или процессах химической промышленности, которые основаны на газификации, и в которых недопустимо, чтобы газ содержал смолы. Примерами таких процессов являются получение электроэнергии из газа, полученного газификацией, с использованием двигателя или турбины (интегрированная газификация в комбинированном цикле; IGCC, от англ. integrated gasification combined cycle) и получение синтез-газа, например, для синтеза различных видов топлива или метанола.

За счет подачи дополнительного кислорода во вторую и третью зоны риформинга можно эффективно контролировать и регулировать температурный профиль нового многостадийного способа риформинга, и обнаружено, что можно значительно снизить концентрации нафталинов и бензола.

Повышенное разложение смол позволяет использовать более высокие давления и более низкие температуры в газификаторе, что повышает экономичность и производительность процесса, в частности, если стадии газификации/риформинга объединяют с процессом Фишера-Тропша. Низкотемпературная газификация обычно обеспечивает высокое содержание смол. Благодаря настоящему изобретению, в частности, заметно усиливается конверсия смол, что означает более высокий выход всего процесса и меньшее количество проблем с блокированием последующих технологических блоков для обработки сингаза (ультратонкой очистки и кондиционирования газа).

Далее настоящее изобретение будет исследовано более подробно на основании подробного описания со ссылкой на прилагаемые графические материалы.

Фиг. 1 демонстрирует упрощенную схему процесса согласно настоящему изобретению;

фиг. 2 демонстрирует содержание смол на входе в риформер после первой стадии риформинга и на выходе из риформера для испытания, описанного в примере 1;

фиг. 3 изображает в графической форме конверсию нафталина как функцию давления (см. пример 2).

Как уже кратко обсуждалось выше, настоящее изобретение относится к обработке газа, полученного газификацией, посредством риформинга. В частности, в настоящем изобретении риформинг проводят в несколько стадий в многостадийном процессе риформинга.

В характерном случае газ, полученный, например, посредством газификации биомассы, направляют на стадию предварительного риформинга, в ходе которой разлагаются легкие углеводороды, содержащиеся в газе, полученном газификацией, и наиболее тяжелые смолистые соединения, которые образуются в качестве промежуточных продуктов. Легкими соединениями, которые необходимо разложить, являются, в частности, ненасыщенные C₁-C₆ углеводороды, то есть олефиновые углеводороды. Примерами являются C₁-C₆ углеводороды, такие как этилен и бутadiен, которые содержат одну или две двойные связи. После предварительной стадии эфлюент направляют на вторую стадию риформинга, где он вступает в контакт с катализатором фактического риформинга, то есть с металлическим катализатором, таким как никелевый катализатор или катализатор на основе благородного металла.

Стадия предварительного риформинга содержит последовательно расположенные, по меньшей мере, первую каталитическую зону и вторую каталитическую зону.

Кроме того, стадию предварительного риформинга проводят в присутствии окислителя, за счет чего в ходе реакции генерируется тепло, причем это тепло может быть использовано на стадии фактического риформинга. Предпочтительно окислитель подают в газ, полученный газификацией, до подачи этого агента на стадию предварительного риформинга.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения окислитель (в частности, газообразный кислород) также подают и на вторую стадию предриформинга. В характерном случае можно подать окислитель, в качестве промежуточного питающего газа, в эффлюент из первой стадии, прежде чем этот эффлюент будет направлен на вторую стадию.

Кроме того, окислитель предпочтительно также подают на третью стадию процесса риформинга, то есть на стадию вторичного риформинга, осуществляемую в присутствии металлического катализатора. В данном конкретном контексте стадия предварительного риформинга особенно важна, поскольку роль легких олефиновых углеводородов и смолистых соединений в образовании кокса становится особенно выраженной, если температура газа значительно повышается после зоны предриформинга; это происходит в том случае, если кислород подают на стадию вторичного риформинга.

Во всех описанных выше применениях в качестве окислителя используют, например, воздух, кислород или их смесь. Так, окислитель может быть использован как таковой, например, в форме чистого или очищенного газообразного кислорода. Например, степень чистоты газа относительно кислорода равна по меньшей мере 90 об.%, более конкретно по меньшей мере 95 об.%, предпочтительно по меньшей мере 98 об.%, например 99 об.%.

Особо предпочтительно смешивать окислитель, например кислород, который подается во вторую и третью каталитические зоны, предпочтительно в обе, с защитным компонентом, на практике - с защитным газом, таким как пар. За счет использования такого компонента можно защитить стальные конструкции от перегрева, вызванного подачей кислорода.

Молярные пропорции между кислородом и водяным паром в газе, который периодически подают в процесс риформинга, свободно варьируются; в характерном случае соотношение лежит в диапазоне от примерно 0,01:1 до примерно 1:0,01. Обычно предпочтительно иметь молярное отношение кислорода к пару, лежащее в диапазоне от примерно 0,1:1 до примерно 1:0,1 или от 0,5:1 до 1:0,5.

На различных стадиях подачу окислителя можно свободно варьировать. Количества будут зависеть от состава газа, полученного газификацией, который подлежит обработке. Специалист в данной области техники сможет выбрать количество, которое будет соответствовать предварительно выбранному температурному диапазону каждой каталитической зоны или каждого слоя катализатора. Исходя из этого, молярная подача кислорода как окислителя в первую, вторую и, необязательно, в третью каталитические зоны на каждой стадии будет лежать в диапазоне от 0,01 до 99%, например от 1 до 70%, от общей подачи кислорода в весь риформер. В характерном случае кислород, подаваемый совместно с сингазом, в первую каталитическую зону будет составлять от примерно 0,1 до примерно 90 мол.%, предпочтительно от 1 до 50 мол.% от общей подачи кислорода.

В характерном случае температура на стадии предварительного риформинга лежит в диапазоне от 500 до 900°C. В частности, предпочтительно эксплуатировать первую зону каталитического риформинга при температуре, лежащей в диапазоне от примерно 500 до примерно 700°C, а вторую зону каталитического риформинга - при температуре, лежащей в диапазоне от примерно 800 до примерно 900°C. За счет выбора рабочей температуры в пределах вышеуказанных температурных диапазонов можно дополнительно увеличить конверсию смол. Подача кислорода, необязательно смешанного с защитным газом, таким как пар, ускоряет достижение предварительно выбранной температуры.

Температурный диапазон вторичной стадии может перекрывать температуру предварительной стадии. Однако в большинстве случаев температура на стадии вторичного риформинга выше, чем температура на стадии предварительного риформинга. Согласно одному из вариантов осуществления настоящего изобретения эксплуатацию зоны риформинга с металлическим катализатором осуществляют при температуре, превышающей 900°C, например при температуре, которая выше 900°C, но обычно ниже 1500°C.

Зона предварительного риформинга, образованная первой и второй зонами, содержит по меньшей мере одну зону, содержащую катализатор, содержащий цирконий, и по меньшей мере одну зону, содержащую катализатор на основе благородного металла. Зона с катализатором, содержащим цирконий, расположена выше по течению относительно зоны с катализатором на основе благородного металла.

Катализатор, содержащий цирконий, в характерном случае содержит оксид циркония. Можно получить катализатор, содержащий цирконий, из оксида циркония (ZrO_2), который сплавлен с оксидом другого металла, например с оксидом алюминия (Al_2O_3). Процентное содержание оксида циркония или соответствующего соединения циркония в сплаве предпочтительно превышает 50% от массы сплава.

Соединение циркония может находиться на поверхности инертной подложки или может быть импрегнировано в подложку. Оно также может являться покрытием керамических или металлических сотовых структур.

Что касается применения и получения катализатора, содержащего цирконий, то авторы изобретения

ссылаются на патент FI 110691 и публикацию WO 2007/116121, содержание которых полностью включено в данную публикацию посредством ссылки.

В настоящем изобретении катализатор, содержащий цирконий, разлагает наиболее тяжелые смолистые соединения, образующие углерод, и это способствует работе катализатора на основе благородного металла и стадии вторичного риформинга.

Во второй зоне стадии предварительного риформинга и, возможно, для фактического риформинга используют катализатор на основе благородного металла, который в дальнейшем также называют "драгоценным металлом", причем металл для катализатора выбран из металлов, входящих в группы с 8 по 10, периодической таблицы. В частности, по меньшей мере один металл из групп 8-10 Периодической таблицы, например Ru, Rh, Pd или Pt, действует как катализатор на основе благородного металла. Этот катализатор на основе драгоценного металла можно использовать в форме отдельного компонента или в форме комбинации двух или нескольких металлов.

В принципе, можно использовать самоподдерживающиеся металлические катализаторы, однако с учетом, например, цены этих металлов и их механической прочности более экономично использовать катализатор на подложке. Соответственно в характерном случае металлы функционируют на поверхности подложки, например на поверхности оксида алюминия или оксида циркония. Их процентное содержание в подложке может лежать в диапазоне от 0,01 до 20 мас.%, наиболее предпочтительно от 0,1 до 5 мас. % в пересчете на массу подложки.

Можно получить катализаторы на основе драгоценных металлов (как для предварительного риформинга, так и для фактического риформинга) способом, который сам по себе известен. Металлы можно добавить в подложку с использованием любого способа, который может быть использован для получения катализаторов. Примером может служить импрегнирование в подложку. В характерном случае импрегнирование выполняют посредством диспергирования или растворения металла или его предшественника в подходящей среде, из которой металл присоединяют к подложке посредством осаждения или наслаивания. Также можно осадить металл или его предшественник на подложку из паровой фазы, либо посредством конденсации соединения на поверхности, либо посредством его прямого связывания из паровой фазы с подложкой за счет хемисорбции.

Подложка (которую также можно называть "носителем"), в свою очередь, может формировать покрытие (пористое покрытие), например, на частице или на керамической или металлической сотовой структуре. Также существует возможность функционирования сотовой структуры или частицы как таковой, то есть без слоя пористого покрытия, в качестве подложки для благородных металлов.

Третья зона каталитического риформинга содержит металлический катализатор риформинга. Как указано выше, "металлический катализатор" может быть катализатором на основе драгоценного металла, как описано выше для второй зоны каталитического риформинга. Альтернативно, он может также содержать никелевый катализатор, в частности Ni/C катализатор, в качестве катализатора фактического риформинга, как описано в публикации Simell, P., Catalytic hot gas cleaning of gasification gas. VTT Publications № 330, Espoo 1997, содержание которой полностью включено в данную публикацию посредством ссылки.

Способ согласно настоящему изобретению может включать несколько слоев катализатора в каждой каталитической зоне. Соответственно можно разместить катализатор, содержащий цирконий, катализатор на основе драгоценного металла и металлический катализатор (или третью зону) в нескольких слоях катализаторов, которые расположены последовательно вдоль направления потока газа. Обычно слои катализаторов одной каталитической зоны являются, по существу, сходными или идентичными, но можно также использовать слои катализаторов, содержащие каталитические материалы с различными свойствами.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения металлический катализатор в каждом слое, расположенном выше по течению в третьей каталитической зоне, имеет меньшую каталитическую активность, чем каталитический материал, расположенный ниже по течению. Соответственно можно разместить по меньшей мере два слоя катализатора в третьей зоне риформинга, так что первый по направлению потока слой будет содержать никелевый или кобальтовый, предпочтительно никелевый, катализатор, а второй слой будет содержать драгоценный металл, обладающий большей активностью, чем никелевый или кобальтовый катализатор.

Между слоями катализаторов может быть размещено устройство для регенерации тепла. В этом случае каталитические зоны могут содержать слои катализаторов, которые содержат одни и те же благородные металлы, либо в последовательных слоях катализаторов на основе благородных металлов могут быть использованы различные катализаторы, например различные благородные металлы.

Как уже обсуждалось выше, в настоящее время в способе согласно настоящему изобретению особо предпочтительно, чтобы вторая каталитическая зона была расположена перед третьей каталитической зоной, причем предпочтительно, чтобы первая, вторая и третья каталитические зоны были расположены именно в таком порядке (то есть в порядке следования номеров).

Настоящее изобретение особо предпочтительно использовать для обработки сингаза, используемого для синтеза Фишера-Тропша или для синтеза метанола.

Эффлюент, получаемый из выпускного отверстия риформера, после описанной стадии риформинга обычно направляют на стадию обработки газа, которая может быть, например, стадией охлаждения газа; стадией, на которой газ фильтруют с целью удаления остаточных мелких частиц; стадией, на которой газ подвергают отмывке с использованием способов физической или химической отмывки; стадией обработки в защитном слое катализатора или в сходном мембранном или ионообменном устройстве; стадией, на которой изменяют соотношение водорода и монооксида углерода (примерами такого процесса являются реакции конверсии водяным паром (WGS; от англ. water gas shift) и обратной конверсии водяным паром (RWGS; от англ. reversed water gas shift); стадией, на которой удаляют по меньшей мере часть газообразных компонентов, таких как диоксид углерода; или используют две или несколько таких стадий обработки. Соответственно риформер, описанный ниже, можно сочетать с аппаратурой, пригодной для осуществления перечисленных выше дополнительных стадий обработки газа.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения загрязнения удаляют из газа посредством отмывки газа, например, с использованием отмывочной жидкости, содержащей сульфат меди.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения загрязнения удаляют из газа посредством отмывки газа с использованием комбинации сульфата меди и метанола.

В следующем варианте осуществления настоящего изобретения загрязнения удаляют из газа посредством отмывки газа с использованием комбинации сульфата меди и щелочного соединения (например, амина).

Подходящие способы отмывки газа раскрыты в находящейся в процессе одновременного рассмотрения заявке на патент EP № 11153704.9 ("Способ очистки газа"), поданной 2 февраля 2011 г., содержание которой полностью включено в данную публикацию посредством ссылки.

В особо предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения смолистые соединения, включая нафталин и бензол, удаляют с использованием одной из указанных выше стадий или с использованием других подходящих стадий отмывки газа.

Далее будет более подробно описан вариант осуществления настоящего изобретения, соответствующий фиг. 1.

Риформер обозначен цифрой 3. Риформер состоит из зоны 4, 5 предварительного риформинга, которая содержит зону циркония и зону благородного металла, и зону 6 вторичного риформинга, которая содержит металлический катализатор, например никель. Риформер содержит питающее сопло 2 для подачи газа, полученного газификацией, и выпускную трубу 7 для удаления газа, подвергнутого риформингу.

Газ, подаваемый в риформер, содержит сингаз 1. Этот газ, который, среди прочего, содержит водород и монооксид углерода, в характерном случае генерируется в газификаторе (не показан) из газифицируемого топлива, такого как биомасса, с помощью газифицирующего материала. Газифицирующий материал подают в газификатор снизу, а топливо, которое тяжелее воздуха, сверху. Газификатор может быть реактором с кипящим слоем, реактором с циркулирующей массой или сходным реактором.

Перед подачей газа в зону риформинга в газ, полученный газификацией, подают окислитель 8 для начала риформинга. При необходимости частицы, содержащиеся в сингазе, отделяют уже на этой стадии или перед добавлением окисляющего компонента, обычно до стадии первого риформинга.

Газ пропускают от верхней части реактора 3 по питающей трубе 2 в содержащую циркониевый материал зону 4 риформера, в которой можно эффективно очистить газ, полученный газификацией, от содержащихся в нем смолистых загрязнений и аммиака с использованием катализаторов при высокой температуре.

Как показано на чертеже, зона предварительного риформинга содержит две последовательные каталитические зоны 4, 5, первая из которых является слоем 4 циркониевого катализатора, а вторая является слоем 5 катализатора на основе благородного металла.

Зона 4, 5 предриформинга установлена по направлению потока газа в положении перед катализатором 6 риформинга, как показано на чертеже.

Окислитель 8, например газообразный кислород, можно подать отдельно с верхней части реактора, однако его можно также смешать с (водяным) паром до его контакта с сингазом.

Обнаружено, что для обеспечения хорошей конверсии смол в зоне, содержащей цирконий, температура должна лежать в диапазоне от примерно 500 до примерно 700°C, предпочтительно около 600°C.

Дополнительный окисляющий компонент 9 (в частности, газообразный кислород) подают в газообразный эффлюент первой каталитической зоны до ее проведения в следующую каталитическую зону (в случае, изображенном на чертеже, - в зону 5 катализатора на основе благородного металла). В результате в зоне катализатора на основе благородного металла температуру можно повысить до диапазона от примерно 800 до примерно 900°C для достижения высокого уровня конверсии смол. Кислород разбавляют паром для снижения риска повреждения металлических структур, вызываемого подачей кислорода в комбинации с высокими температурами (температурами, превышающими 700°C).

После зоны предварительного риформинга эффлюент проводят к каталитической зоне 6 вторичного риформинга, которая содержит никелевый катализатор или другой сходный катализатор риформинга.

Как указано выше, предпочтительно подавать кислород или воздух или другой окисляющий компо-

нент, смешанный с паром или другим защитным газообразным компонентом 10, в эффлюент предыдущей каталитической зоны 5 до его подачи в каталитическую зону 6, содержащую металлический катализатор. За счет дополнительной подачи окисляющего компонента температуру можно повысить до 900°C перед каталитической зоной 6, содержащей металлический катализатор, а внутри этой зоны она обычно возрастает до максимальной температуры, лежащей в диапазоне от примерно 950 до примерно 980°C. После достижения точки максимума, из-за эндотермических условий, температура обычно снижается ниже 900°C, в частности до температуры в диапазоне от примерно 850 до примерно 870°C.

Хотя это и не показано в явном виде на фиг. 1, каждая из вышеуказанных каталитических зон может быть разделена на несколько последовательных слоев катализатора, как уже указано выше. Также между этими слоями может быть осуществлена дополнительная подача окисляющего компонента.

В особо предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, который может быть объединен с любым из других вариантов осуществления настоящего изобретения, обсуждавшихся выше, зона 6, содержащая металлический катализатор, например зона, содержащая никелевый катализатор, или зона, содержащая никелевый катализатор/катализатор на основе благородного металла, разделена на отдельные зоны, между которыми подают кислород, пар или их комбинации.

Рабочие характеристики металлического катализатора, например никелевого, обычно являются плохими при температуре ниже 900°C, если в сингазе содержатся высокие концентрации серы; например, в сингазе, полученном из древесины, концентрации серы могут лежать в диапазоне от примерно 50 частей на миллион до 300 частей на миллион в форме H_2S . В таких случаях особо предпочтительно расположить металлический катализатор, обладающий более высокой активностью, в нижней части зоны, содержащей металл (то есть ниже по течению относительно подачи). Этот катализатор с высокой активностью может быть катализатором на основе драгоценного металла, например одним из катализаторов из каталитической зоны 5.

Естественно, что зону 6, содержащую металлический катализатор, можно разделить на одну или несколько зон так, чтобы каждая из них содержала слои катализатора на основе благородного металла и слои никелевого катализатора.

Обработку газа также можно проводить в отдельных реакторах, которые расположены относительно направления потока газа так, как описано выше.

В процессе риформинга, который происходит в первых двух каталитических зонах - зонах циркониевого катализатора и катализатора на основе благородного металла, разлагаются легкие соединения, образующиеся в качестве промежуточных продуктов, например этилен и бутadiен, которые образуют углерод и очень тяжелые смолистые соединения.

Объемная скорость газа в риформере составляет от 500 до 50000 л/ч, предпочтительно от примерно 1000 до примерно 20000 л/ч.

Эффлюент из риформера имеет достаточное качество для использования в качестве синтез-газа для получения топлива дизельной категории или соответствующих углеводородов. Эффлюент направляют через выпускную трубу 7 на дополнительную обработку. В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения выпускная труба 7 может быть соединена с реактором Фишера-Тропша, работающим на синтез-газе (не показан).

Описание примеров осуществления изобретения

Пример 1. Испытание в полупромышленном масштабе.

Исходный газ генерировали в полупромышленном газификаторе с использованием сырьевого материала в форме древесных отходов и газификации в форме кислородного дутья. Риформер состоял из трех различных слоев катализатора, а именно слоя циркониевого катализатора сверху, катализатора на основе благородного металла посередине и никелевого катализатора внизу.

Исходный сингаз и кислород подавали с верхней стороны реактора, а кислород, разбавленный паром, - между слоями циркониевого катализатора и катализатора на основе драгоценного металла и между слоями катализатора на основе драгоценного металла и никелевого катализатора.

Слой циркониевого катализатора в форме частиц эксплуатировали при температуре, лежащей в диапазоне от 500 до 600°C. Объемная скорость подачи при нормальных условиях на единицу массы катализатора в час (NTP-WHSV; от англ. "normal temperature and pressure" и "weight hour space velocity") была равна 5000/ч.

Слой катализатора на основе благородного металла в форме частиц эксплуатировали при температуре, лежащей в диапазоне от 850 до 900°C. Объемная скорость подачи при нормальных условиях на единицу массы катализатора в час (NTP-WHSV) составляла 15000/ч.

Пиковая температура никелевого катализатора в форме частиц лежала в диапазоне от 950 до 1000°C, а температура газа на выходе лежала в диапазоне от 850 до 900°C. Объемная скорость подачи при нормальных условиях на единицу массы катализатора в час (NTP-WHSV) составляла 5000/ч.

Рабочее давление лежало в диапазоне от 4 до 6 бар. При такой конфигурации за два отдельных периода испытания длительностью по две недели было обеспечено более 400 рабочих часов. Работа риформера была стабильной, температуры можно было регулировать лучше, чем в двухстадийном риформере, особенно при нарушениях процесса. Уровни конверсии смол были очень высокими и стабильными

в течение всех серий испытаний. После испытания на поверхностях катализатора не были обнаружены сажа или другие отложения. Результаты испытания при характерных условиях после 400 ч работы представлены на фиг. 2.

Пример 2. Лабораторный анализ.

Оптимальные рабочие условия для первой стадии с циркониевым катализатором были определены в микрореакторе, в который подавали газы из баллонов. Состав сухого подаваемого газа был следующим (в об.%): CO 25%, CO₂ 20%, H₂ 35%, CH₄ 10%, N₂ 8% и в качестве загрязнений C₂H₄ 20000 об. част./млн, NH₃ 2000 об. част./млн, H₂S 100 об. част./млн, смола 20 г (Нм³).

Состав смолы был следующим: 80 мас.% толуола, 10 мас.% бензола и 10 мас.% нафталина.

Общая объемная скорость потока, подаваемого в микрореактор, составляла 1,20 нормальных литров в 1 мин.

Монолитный ZrO₂-катализатор, легированный La, был упакован в кварцевый реактор.

Результаты по нафталину, приведенные на фиг. 3, показывают, что оптимальная температура равна 600°C.

Пример 3.

Структура реактора была такой, как показано на фиг. 1, за исключением того, что между зонами, содержащими циркониевый катализатор и катализатор на основе благородного металла, не подавали кислород с паром.

Температура в риформере.

Зона циркониевого катализатора: 845°C (в центре).

Зона катализатора на основе благородного металла: 845°C (в центре).

Зона никелевого катализатора: 970°C (максимальная температура).

Давление в риформере: 4 бар.

Концентрации смол в мг/м³ при нормальных условиях (в сухом газе)

	На входе в риформер	После катализатора на основе благородного металла	На выходе из риформера
Бензол	11200	7100	960
Нафталин	2300	1200	Не опр.
Тяжелые ПАУ*	1800	100	Не опр.

*ПАУ - полиароматические углеводороды.

Конверсия бензола составила 91%.

Пример 4.

Структура реактора была такой, как показано на фиг. 1 (с подачей кислорода и пара зонами, содержащими циркониевый катализатор и катализатор на основе благородного металла).

Температура в риформере.

Зона циркониевого катализатора: 600°C (в центре).

Зона катализатора на основе благородного металла: 845°C (в центре).

Зона никелевого катализатора: 970°C (максимальная температура).

Давление в риформере: 4 бар.

Концентрации смол в мг/м³ при нормальных условиях (в сухом газе)

	На входе в риформер	После катализатора на основе благородного металла	На выходе из риформера
Бензол	8600	7000	200
Нафталин	1800	700	Не опр.
Тяжелые ПАУ	500	10	Не опр.

Конверсия бензола составила 98%.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ риформинга газа, полученного газификацией, для разложения содержащихся в нем загрязнений, в котором газ приводят в контакт с металлическим катализатором в присутствии окислителя и в котором риформинг осуществляют в несколько стадий, включающих расположенные последовательно первую каталитическую зону, содержащую катализатор, включающий цирконий; вторую каталитическую зону, содержащую катализатор на основе благородного металла; третью каталитическую зону, содержащую металлический катализатор, причем окислитель подают отдельно в каждую из каталитических зон.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве окислителя используют воздух, кислород или их смесь.

3. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что окислитель, подаваемый по

меньшей мере в одну из каталитических зон, смешивают с паром или сходным защитным агентом, в частности окислитель, подаваемый во вторую и третью каталитические зоны, смешивают с паром, тогда как окислитель, подаваемый в первую каталитическую зону, предпочтительно подают как таковой, по существу, в чистой или очищенной форме.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что по меньшей мере одна из каталитических зон включает несколько слоев катализаторов, оборудованных периодической подачей окисляющего компонента, возможно смешанного с паром.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что температура в первой каталитической зоне лежит в диапазоне от 500 до 700°C, температура во второй каталитической зоне лежит в диапазоне от 750 до 900°C и температура в третьей каталитической зоне лежит в диапазоне от 900 до 1000°C.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что зона с циркониевым катализатором содержит циркониевый катализатор, расположенный выше по течению относительно второй каталитической зоны, для защиты катализатора на основе драгоценного металла от коксования.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что циркониевый катализатор содержит соединение циркония, например оксид циркония (ZrO_2).

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что циркониевый катализатор содержит оксид циркония, который сплавлен с оксидом другого металла, например с оксидом алюминия, или соединение циркония находится на поверхности инертного носителя или импрегнировано в носитель.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что объемная скорость газа в процессе риформинга лежит в диапазоне от 500 до 50000 л/ч, предпочтительно в диапазоне от примерно 1000 до примерно 20000 л/ч.

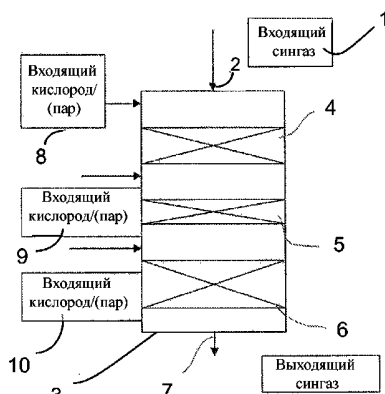
10. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что по меньшей мере один металл из групп 8-10 Периодической таблицы, например Ru, Rh, Pd или Pt, либо в качестве единственного компонента, либо в форме комбинации двух или нескольких металлов используют как катализатор на основе благородного металла.

11. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что он включает использование на первой стадии металлического катализатора на подложке, содержащего металл, осажденный на поверхность подложки, например оксид алюминия или оксид циркония, причем процентное содержание металлов в подложке лежит в диапазоне от 0,01 до 20 мас.%, наиболее предпочтительно в диапазоне от 0,1 до 5 мас.% в пересчете на массу подложки.

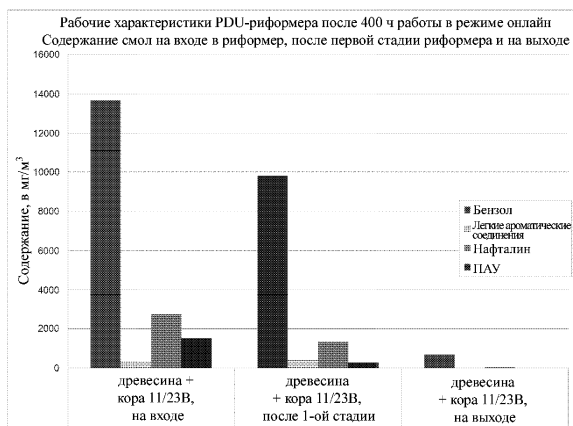
12. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что эффлюент из третьей каталитической зоны направляют по меньшей мере в одну стадию обработки газа.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что стадия обработки газа включает стадию охлаждения газа; стадию, на которой газ фильтруют с целью удаления остаточных мелких частиц; стадию, на которой газ подвергают отмывке с использованием способов физической или химической отмывки; стадию обработки в защитном слое катализатора или в сходном мембранном или ионообменном устройстве; стадию, на которой изменяют соотношение водорода и монооксида углерода; стадию, на которой удаляют по меньшей мере часть газообразных компонентов, или комбинацию двух или нескольких из этих стадий обработки.

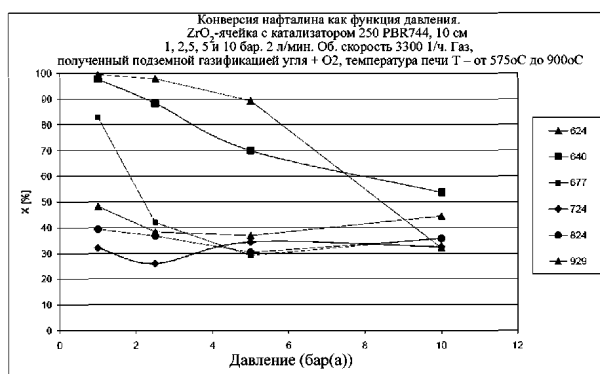
14. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что третья или последняя каталитическая зона, содержащая металлический катализатор, разделена на отдельные зоны, между которыми подают кислород, пар или их комбинации.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

