

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202092378** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2020.12.23

(22) Дата подачи заявки
2019.04.04

(51) Int. Cl. *C10L 5/00* (2006.01)
C01B 3/24 (2006.01)
C01B 3/26 (2006.01)
C01B 32/05 (2017.01)
C01B 32/16 (2017.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И УГЛЕРОДНЫХ ПРОДУКТОВ**

(31) 62/654604

(32) 2018.04.09

(33) US

(86) PCT/EP2019/058450

(87) WO 2019/197253 2019.10.17

(71) Заявитель:

**ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ
МААТСХАППИЙ Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:

**Герлингс Якобус Йоханнес Корнелис
(NL), Местерс Каролус Маттиас Анна
Мария, Спану Леонардо (US)**

(74) Представитель:

Фелицына С.Б. (RU)

(57) Способ, включающий пропускание метана через реакционную зону, содержащую слой расплавленной соли/металла, в таких условиях реакции, чтобы получить поток газа, содержащий водород, и твердый углеродный продукт, отличающийся тем, что реакционная зона содержит акцептор водорода.

A1

202092378

202092378

A1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И УГЛЕРОДНЫХ ПРОДУКТОВ

Перекрестная ссылка на родственную заявку

Эта заявка испрашивает приоритет по предварительной заявке США с серийным номером 62/654,604, поданной 9 апреля 2018 г., полное раскрытие которой включено в данный документ посредством ссылки.

Область техники

Изобретение относится к способу получения водорода и углеродных продуктов.

Уровень техники

Известно несколько способов получения водорода и углеродных продуктов. Например, паровая конверсия метана представляет собой способ преобразования природного газа в водород. Метан из природного газа и воды превращается в синтез-газ (смесь водорода и оксида углерода) на катализаторе. Затем оксид углерода превращается в диоксид углерода в результате реакции с водой с одновременным образованием водорода посредством реакции конверсии водяного газа. Паровая конверсия метана является очень энергоемким процессом, и водород необходимо отделять от оксида углерода и диоксида углерода. Это разделение является довольно сложным. Кроме того, производимый диоксид углерода необходимо улавливать или обрабатывать иным образом, чтобы предотвратить выброс диоксида углерода в окружающую среду. Другие способы получения водорода из углеводородов включают газификацию угля, кокса, нефти или природного газа, при которых одновременно образуется диоксид углерода.

Было бы желательно разработать способ получения водорода, который можно было бы использовать без необходимости выполнять сложное отделение от диоксида углерода/оксида углерода. Кроме того, было бы желательно получать ценный углеродный продукт из метана по способу, при котором одновременно не образуется диоксид углерода и не требуется сложное отделение водорода от метана. Кроме того, удаление водорода из реакционной зоны преодолевает ограничения со стороны равновесия реакции и обеспечивает увеличенное производство водорода.

Сущность изобретения

В изобретении предложен способ, включающий пропускание метана через реакционную зону, содержащую слой расплавленной соли/металла, в таких условиях реакции, чтобы получить газовый поток, содержащий водород, и твердый углеродный продукт, причем реакционная зона содержит акцептор водорода.

В изобретении дополнительно предложен способ получения водорода и твердого углерода, включающий: а) контактирование метана с катализатором, выбранным из

группы, состоящей из железа, никеля, кобальта или их смесей, в первой реакционной зоне, в которой температура находится в диапазоне от 700 до 1200°C, для получения первого потока газа, содержащего водород и непрореагировавший метан, и первого твердого углеродного продукта, содержащего углеродные нанотрубки; б) отделение по меньшей мере части углеродных нанотрубок от первого потока газа в устройстве для газотвердого разделения; и с) пропускание по меньшей мере части непрореагировавшего метана через вторую реакционную зону, содержащую слой расплавленной соли/металла, причем слой расплавленной соли/металла содержит металл, выбранный из группы, состоящей из железа, кобальта, никеля, олова, висмута, индия, галлия, меди, свинца, молибдена, вольфрама; или соль, выбранную из группы, состоящей из хлорида лития, хлорида натрия, хлорида калия, хлорида цезия, хлорида магния, хлорида кальция, хлорида стронция, хлорида бария или их смесей; и акцептор водорода, выбранный из группы, состоящей из переходных металлов и их соединений; при температуре в диапазоне от 600 до 1000°C, чтобы получить второй поток газа, содержащий водород и непрореагировавший метан, и второй твердый углеродный продукт.

Краткое описание графических материалов

На фиг. 1 изображен вариант реализации способа.

Подробное описание сущности изобретения

В изобретении предложен улучшенный способ получения водорода и твердого углеродного продукта (продуктов) из сырья, содержащего метан. Реакция проводится в реакционной зоне, содержащей слой расплавленной соли/металла. Дополнительно к расплавленной соли/металлу в реакционной зоне находится акцептор водорода.

Поток, содержащий метан, подается в зону реакции, где он превращается в поток газа и углеродный продукт. С помощью акцептора водорода водород, образующийся в результате реакции, можно эффективно отделить от других продуктов, образующихся в реакционной зоне.

Поток газа, который подают в реакционную зону, содержит метан и водород. Кроме того, сырье может содержать один или более инертных газов, например, азот.

Реакционная зона содержит расплавленную соль или расплавленный металл, или их смеси. Расплавленные металлы предпочтительно включают железо, кобальт, никель, олово, висмут, индий, галлий, медь, свинец, молибден, вольфрам или их смеси. Расплавленные соли могут представлять собой галогениды щелочных металлов или галогениды щелочноземельных металлов. Расплавленные соли предпочтительно включают хлорид лития, хлорид натрия, хлорид калия, хлорид цезия, хлорид магния, хлорид кальция, хлорид стронция, хлорид бария или их смеси. Расплавленная соль/металл

присутствует в реакционной зоне при температуре выше ее точки плавления.

Предпочтительные расплавленные соли/металлы могут иметь высокую теплопроводность, высокую плотность по сравнению с углеродом и долговременную химическую стабильность. Расплавленная соль/металл является химически стабильной и может использоваться при температурах до около 1000°C.

В одном варианте реализации изобретения твердый катализатор диспергирован в расплавленной фазе. Сырье может вводиться в нижнюю часть слоя, и реакция протекает, когда сырье проходит через слой расплавленной соли/металла.

В способах предшествующего уровня техники наблюдались значительные проблемы из-за отложения твердых углеродных слоев на стенках реактора. Использование слоя расплавленной соли/металла, в котором твердый углерод образуется в слое, предотвращает отложение углерода на стенках.

Для специалистов в данной области техники очевидно, что конверсия метана ограничивается термодинамическими ограничениями, зависящими от температуры, давления и состава сырья. Эти термодинамические ограничения могут быть изменены по причине удаления водорода путем связывания с акцептором водорода.

В реакционной зоне присутствует один или более акцепторов водорода. Водород, образующийся в реакционной зоне, по крайней мере частично связан с акцептором водорода. Связывание водорода с акцептором водорода и удаление водорода из слоя расплавленной соли/металла позволяет преодолеть ограничения со стороны термодинамического равновесия и сдвинуть равновесие реакции вправо.

Акцептор водорода, используемый в этой реакции, может быть любым металлсодержащим сплавом или соединением, которое в этих рабочих условиях обладает способностью селективно принимать водород или реагировать с водородом с образованием достаточно прочной водородно-акцепторной связи. Акцептор водорода предпочтительно обратимо связывает водород таким образом, что во время функционирования реакционной зоны водород прочно связывается с акцептором в условиях реакции. Кроме того, акцептор водорода предпочтительно способен выделять водород при транспортировке в секцию регенерации, где он подвергается условиям регенерации, которые способствуют высвобождению ранее связанного водорода и регенерации акцептора водорода.

Подходящие акцепторы водорода включают: Ti, Zr, V, Nb, Hf, Co, Mg, La, Pd, Ni, Fe, Cu, Ag, Cr, Th, а также другие переходные металлы, элементы или соединения или их смеси. Акцептор водорода может содержать металлы, которые проявляют магнитные свойства, такие как, например, Fe, Co или Ni, или различные ферро-, пара- или

диамагнитные сплавы этих металлов. Один или более акцепторов водорода с соответствующими размерами и массой частиц могут быть использованы в реакционной зоне для достижения целевой степени отделения и удаления водорода.

Реакцию можно проводить в любом подходящей реакционной емкости. Сырье впрыскивают в реакционную зону, и оно поднимается вверх в виде пузырей сквозь слой расплавленной соли/металла. Метан разлагается внутри пузырьков, когда они поднимаются в реакторе. Когда пузырьки достигают поверхности, выделяются водород, углерод и любое количество непрореагировавшего метана. Водород и непрореагировавший метан удаляются в виде потока газа, а твердый углеродный продукт остается на поверхности. Кроме того, по крайней мере часть водорода связана с акцепторами водорода. В некоторых вариантах реализации изобретения могут потребоваться дополнительные этапы разделения для отделения твердого углеродного продукта от слоя расплавленной соли/металла.

Другой важной особенностью реактора является то, что он должен быть устойчивым к коррозии, вызываемой сильно разогретой солью или металлом. В одном варианте реализации изобретения реактор может быть насадочной колонной.

Реакцию проводят при температуре в диапазоне от 600 до 1000°C, предпочтительно от 700 до 800°C.

Катализатор и условия способа выбираются предпочтительно так, чтобы обеспечить конверсию метана в диапазоне от 50% мас. до термодинамического предела, предпочтительно от 75% мас. до термодинамического предела. Конверсия метана может составлять от 50% мас. до 100% мас., предпочтительно от 75% мас. до 100% мас.

В реакционной зоне образуется твердый углеродный продукт и поток газа, содержащий водород. Поток газа может содержать по меньшей мере 50% об. водорода, предпочтительно по меньшей мере 75% об. водорода и более предпочтительно по меньшей мере 90% об. водорода. Кроме того, акцептор водорода при регенерации будет образовывать дополнительный поток газа, содержащий водород.

В этой реакционной зоне диоксид углерода не образуется, поэтому нет необходимости отделять диоксид углерода от водорода, прежде чем его можно будет использовать в других реакциях. Помимо водорода в потоке газа, любое количество непрореагировавшего метана не будет отрицательно влиять на большинство последующих процессов, включая синтез аммиака. Это дает преимущество перед другими способами получения водорода, например, паровым риформингом метана, при котором образуется диоксид углерода.

Например, при получении аммиака диоксид углерода является каталитическим

ядом, и поэтому поток водорода, не содержащий диоксида углерода, особенно полезен для использования при получении аммиака. Оксид углерода и/или диоксид углерода из процесса парового риформинга метана, возможно, потребуется гидрогенизировать до метана, чтобы избежать отравления, например, катализатора синтеза аммиака, что потребует дополнительного реакционного этапа, который не требуется в этом процессе.

Твердый углеродный продукт имеет более низкую плотность, чем расплавленная соль/металл, поэтому твердый углеродный продукт остается в верхней части слоя расплавленной соли/металла, что облегчает разделение. Твердый углеродный продукт можно использовать в качестве сырья для получения цветных пигментов, волокон, фольги, кабелей, активированного угля или шин. Кроме того, твердый углеродный продукт может быть смешан с другими материалами для изменения механических, термических и/или электрических свойств этих материалов. Конечная углеродная морфология твердого углеродного продукта регулируется выбором соли/металла, необязательного твердого катализатора и условий реакции.

Акцептор водорода может быть отделен от слоя расплавленной соли/металла, так что он может быть направлен на этап регенерации. Акцептор водорода может быть регенерирован для удаления водорода. После регенерации акцептор водорода может быть возвращен в слой расплавленной соли/металла.

Помимо водорода газовый поток может дополнительно содержать непрореагировавший метан. Из-за высокой конверсии на этом этапе количество непрореагировавшего метана невелико, и если оно достаточно мало, то этап разделения газа для отделения метана от водорода не требуется. Если требуется более высокая чистота водорода, можно очень эффективно использовать процессы адсорбции при переменном давлении (АПД) из-за относительно низкого уровня метана во втором потоке газа.

В одном варианте реализации изобретения способ по изобретению можно использовать в сочетании со способом получения углеродных нанотрубок. Этот вариант реализации изобретения может использоваться для получения водорода и двух углеродных продуктов из природного газа с помощью двух отдельных этапов способа. Два разных этапа, катализаторы и условия способа будут описаны ниже.

На первом этапе способа природный газ подают в первую реакционную зону, где он превращается в первый поток газа и первый углеродный продукт.

Сырье для первой реакционной зоны содержит метан, и предпочтительно преимущественно метан. Кроме того, сырье может содержать другие углеводороды с низким числом атомов углерода, например, этан. Сырье может представлять собой

природный газ, газ нефтепереработки или другой газовый поток, содержащий метан. Природный газ, как правило, на около 90 +% состоит из метана, а также этана, пропана, высших углеводородов и «инертных газов», таких как диоксид углерода или азот. Сырье может также содержать водород, полученный во второй реакционной зоне, который может быть возвращен в эту реакционную зону.

Сырье контактирует с катализатором в реакционной зоне. Катализатор содержит переходный металл или соединение переходного металла. Например, катализатор может содержать железо, никель, кобальт или их смеси.

Катализатор может быть катализатором на носителе, а переходный металл может быть нанесен на любой подходящий носитель. Подходящие носители включают Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 . Носитель может повлиять на выход углерода, а также на структуру и морфологию полученных углеродных продуктов. В одном варианте реализации изобретения используется железный катализатор, нанесенный на оксид алюминия или оксид магния. Катализатор может быть легирован молибденом или молибденсодержащим соединением.

В одном варианте реализации изобретения катализатор используется в реакторе с псевдооживленным слоем, поэтому катализатор имеет надлежащие характеристики для облегчения псевдосжижения.

В другом варианте реализации изобретения катализатор образуется *in situ* в первой реакционной зоне посредством введения предшественника катализатора в первую реакционную зону. Подходящие предшественники катализаторов включают карбонилы металлов и металлоцены.

Первую реакцию можно проводить в любом подходящем реакторе, но первая реакционная зона предпочтительно представляет собой газотвердый реактор. Реакционная зона работает в условиях, подходящих для получения первого углеродного продукта. В одном варианте реализации изобретения при использовании катализатора на носителе газотвердый реактор работает как реактор с псевдосжиженным слоем с температурой выше $600^\circ C$, предпочтительно от 700 до $1300^\circ C$ и более предпочтительно от 700 до $1200^\circ C$. В другом варианте реализации изобретения предшественник катализатора контактирует с сырьем в первой реакционной зоне при температуре от 300 до $600^\circ C$ с образованием твердого катализатора, который реагирует с сырьем при более высоких температурах, до $1300^\circ C$ в оставшейся части первой реакционной зоны.

В одном варианте реализации изобретения реакцию проводят практически при отсутствии кислорода. Существенное отсутствие кислорода означает, что в реакционной зоне нет обнаруживаемого кислорода. В другом варианте реализации изобретения

концентрация кислорода составляет менее 100 мас. ч/млн, предпочтительно менее 30 мас. ч/млн и более предпочтительно менее 10 мас. ч/млн.

В одном варианте реализации изобретения реакцию проводят практически при отсутствии воды. Практическое отсутствие воды означает, что в реакционной зоне нет обнаруживаемой воды. В другом варианте реализации изобретения концентрация воды составляет менее 100 мас. ч/млн, предпочтительно менее 30 мас. ч/млн и более предпочтительно менее 10 мас. ч/млн.

Катализатор и условия способа выбираются предпочтительно так, чтобы обеспечить конверсию метана в диапазоне от 3 до 75% мас., предпочтительно от 3 до 45% мас., наиболее предпочтительно от 3 до 15% мас. Селективность по целевому углеродному продукту выше, когда эта реакция проводится при относительно низкой конверсии.

В первой реакционной зоне образуется первый углеродный продукт, предпочтительно твердый углеродный продукт. Углеродный продукт предпочтительно содержит углеродные нанотрубки. Углеродные нанотрубки представляют собой аллотропы углерода, имеющие наноструктуру, в которой отношение длины к диаметру превышает 10000; предпочтительно превышает 100000; и более предпочтительно превышает 1000000. Диаметр углеродной нанотрубки, как правило, составляет порядка нескольких нанометров, а длина составляет порядка нескольких миллиметров. Углеродные нанотрубки, как правило, имеют цилиндрическую форму и фуллереновый колпачок. Нанотрубки могут иметь одну стенку, двойные или множественные стенки. Многостенные нанотрубки содержат несколько слоев графена, расположенных друг на друге и свернутых в форме трубки. Одностенные нанотрубки, как правило, являются предпочтительными для многих областей применения, потому что они имеют меньше дефектов, являются более прочными и более проводящими, чем многостенные нанотрубки. Углеродные нанотрубки могут использоваться во множестве областей применения, включая наноразмерные электронные устройства, высокопрочные материалы, автоэмиссионные устройства и хранение газа.

В дополнение к углеродным нанотрубкам образуется первый поток газа, содержащий водород, любое количество непрореагировавшего метана, продукты пиролиза углеводородов из метана, например, ацетилена. Первый поток газа может также содержать любые высшие углеводороды и инертные вещества, которые присутствовали в сырье для первой реакционной зоны.

Первый углеродный продукт и первый поток газа выходят из реактора через одно или более выходных отверстий, но в одном варианте реализации изобретения продукты

выходят из верхней части реактора с псевдосжиженным слоем через общее выходное отверстие. Этот объединенный поток продукта направляют в газотвердый сепаратор для отделения углеродного продукта от потока газа. Газотвердый сепаратор может содержать один или более циклонов и/или один или более электрофильтров. Углеродный продукт удаляется как продукт, и по меньшей мере часть первого потока газа проходит во вторую технологическую зону. В других способах, которые могут включать аналогичную реакцию получения углеродных нанотрубок, поток газа, как правило, сжигают в качестве топлива из-за низкой ценности и сложности отделения водорода от непрореагировавшего метана.

Второй этап способа включает реакцию во второй реакционной зоне, содержащей слой расплавленной соли/металла и акцептор водорода, как было описано ранее. По меньшей мере часть первого потока газа подается во вторую реакционную зону, где он превращается во второй поток газа и второй углеродный продукт. Путем подачи потока газа с первого этапа поток газа можно эффективно монетизировать до значения, превышающего значение, достигаемое с помощью типичных способов с использованием углеродных нанотрубок, когда поток газа сжигался бы в качестве топлива.

Поток газа, который подают во вторую реакционную зону, содержит метан и водород. В дополнение к первому потоку газа из первой реакционной зоны и этапа разделения, дополнительный метан и/или водород могут быть добавлены перед их подачей во вторую реакционную зону. Кроме того, сырье может содержать один или более инертных газов, например, азот.

Во второй реакционной зоне образуется второй твердый углеродный продукт и второй поток газа, содержащий водород. Второй поток газа может содержать по меньшей мере 50% об. водорода, предпочтительно по меньшей мере 75% об. водорода и более предпочтительно по меньшей мере 90% об. водорода. Кроме того, водород образуется при регенерации акцептора водорода.

Комбинируя эти два этапа способа, можно получить два разных твердых углеродных продукта. Кроме того, можно получить поток чистого водорода, который можно использовать в нескольких различных процессах. Объединение этих двух этапов способа обеспечивает поток водорода, свободный от примесей оксида углерода/ диоксида углерода, который не требует отделения от потока метана. Кроме того, часть образовавшегося первого углеродного продукта представляет собой очень ценный продукт из углеродных нанотрубок.

На фиг. 1 изображен один вариант реализации способа. В этом варианте реализации сырье, содержащее метан, проходит по сырьевой линии 2 в реактор 10.

Реактор содержит катализатор, и метан посредством пиролиза метана превращается в водород и твердый углеродный продукт. Реактор может представлять собой реактор с псевдооживленным слоем. Продукты проходят по линии 4 в сепаратор 20, в котором газообразные продукты удаляются по линии 6, а твердые продукты удаляются по линии 16. Газообразный продукт содержит значительное количество водорода и непрореагировавшего метана, а твердые продукты представляют собой твердые углеродные продукты. Любой унесенный катализатор может быть необязательно отделен от углеродного продукта и возвращен в реактор. Газообразный продукт поступает во второй реактор 30, в котором по меньшей мере часть непрореагировавшего метана превращается в дополнительный водород и дополнительные твердые продукты. Этот реактор содержит слой расплавленной соли/металла и акцептор водорода. Продукты удаляются по линии 8 и затем разделяются в сепараторе 40. Газообразный продукт содержит водород, который может быть удален как продукт по линии 14. Другие газообразные продукты и необязательно часть водорода могут быть возвращены в реактор 10 по линии 12. Твердые углеродные продукты удаляются по линии 18. Акцептор водорода может быть удален по линии 18 или отделен другим способом, не изображенным на фигуре.

В другом варианте реализации изобретения описанные выше процессы могут быть объединены в другом порядке. В этом варианте реализации изобретения метан подают в первую реакционную зону, которая содержит слой расплавленной соли/металла. Образовавшийся углеродный продукт отделяется от потока газообразного продукта, и поток газообразного продукта подают во вторую реакционную зону, содержащую катализатор в псевдооживленном слое, причем второй углеродный продукт образуется в дополнение ко второму потоку газообразного продукта.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ, включающий пропускание метана через реакционную зону, содержащую слой расплавленной соли/металла, в таких условиях реакции, чтобы получить поток газа, содержащий водород, и твердый углеродный продукт, отличающийся тем, что реакционная зона содержит акцептор водорода.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что расплавленная соль/металл содержит железо, кобальт, никель, олово, висмут, индий, галлий, медь, свинец, молибден, вольфрам и их смеси.

3. Способ по любому из пп. 1-2, отличающийся тем, что условия реакции включают температуру в диапазоне от 600 до 1000°C.

4. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что углеродный продукт имеет меньшую плотность, чем расплавленная соль/металл.

5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что водород в потоке газа по меньшей мере частично связан акцептором водорода.

6. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что акцептор водорода содержит металл или его соединение, которое образует гидридный комплекс с водородом.

7. Способ по п. 6, отличающийся тем, что металл представляет собой переходный металл.

8. Способ по п. 6, отличающийся тем, что металл представляет собой титан.

9. Способ по п. 6, отличающийся тем, что металл представляет собой цирконий.

10. Способ по любому из пп. 1-9, дополнительно включающий удаление по меньшей мере части акцептора водорода из реакционной зоны для удаления водорода, связанного с акцептором водорода.

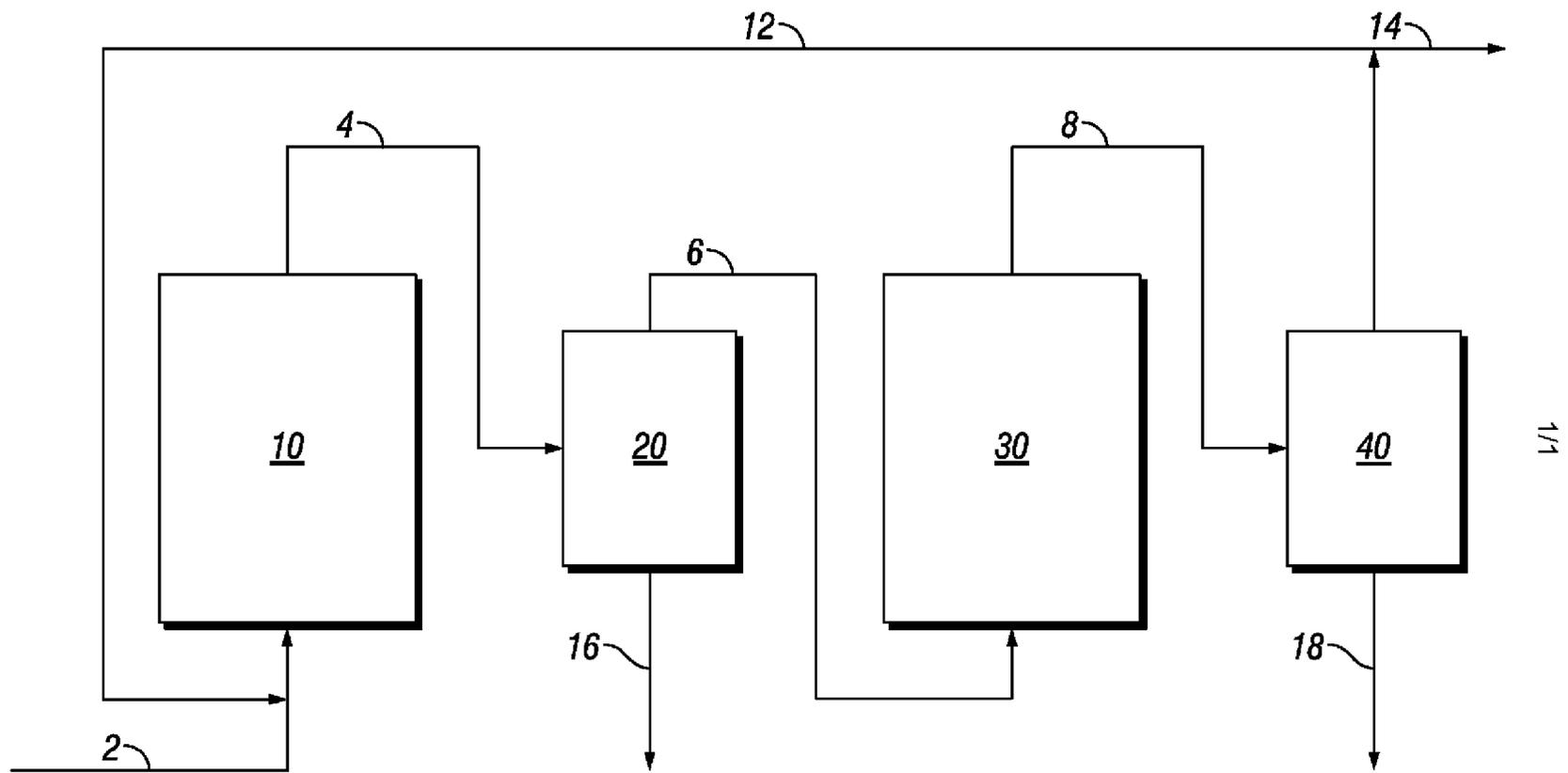
11. Способ получения водорода и твердого углерода, включающий:

а. контактирование метана с катализатором, выбранным из группы, состоящей из железа, никеля, кобальта или их смесей, в первой реакционной зоне, в которой температура находится в диапазоне от 700 до 1200°C, с получением первого потока газа, содержащего водород и непрореагировавший метан, и первого твердого углеродного продукта, содержащего углеродные нанотрубки;

б. отделение по меньшей мере части углеродных нанотрубок от первого потока газа в устройстве для газотвердого разделения; и

с. прохождение по меньшей мере части непрореагировавшего метана через вторую реакционную зону, содержащую слой расплавленной соли/металла, в которой слой расплавленной соли/металла содержит металл, выбранный из группы, состоящей из железа, кобальта, никеля, олова, висмута, индия, галлия, меди, свинца, молибдена,

вольфрама, или соль, выбранную из группы, состоящей из хлорида лития, хлорида натрия, хлорида калия, хлорида цезия, хлорида магния, хлорида кальция, хлорида стронция, хлорида бария или их смесей, и акцептор водорода, выбранный из группы, состоящей из переходных металлов и их соединений, при температуре в диапазоне от 600 до 1000°C для получения второго потока газа, содержащего водород и непрореагировавший метан, и второго твердого углеродного продукта.



ФИГУРА