

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038556**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.09.14

(51) Int. Cl. **C01B 3/26** (2006.01)
C01B 32/05 (2017.01)

(21) Номер заявки
202092380

(22) Дата подачи заявки
2019.04.04

(54) **ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПИРОЛИЗ С КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ НА
ОСНОВЕ РАСПЛАВЛЕННОЙ СОЛИ**

(31) **62/654,587**

(56) WO-A1-2018141911
US-A1-2017217772
US-A-5767165
US-A-4665261

(32) **2018.04.09**

(33) **US**

(43) **2021.01.31**

(86) **PCT/EP2019/058453**

(87) **WO 2019/197256 2019.10.17**

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

(72) Изобретатель:
**Спану Леонардо, Местерс Каролус
Маттиас Анна Мария (US)**

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

(57) Каталитическая система, которая активна в пиролизе метана при температурах реакции выше 700°C, содержащая расплавленную соль, выбранную из группы, состоящей из галогенидов щелочных металлов; галогенидов щелочноземельных металлов; галогенидов цинка, меди, марганца, кадмия, олова и железа и их смесей, при этом расплавленная соль содержит диспергированные в ней одну или несколько каталитически активных форм железа, молибдена, марганца, никеля, кобальта, цинка, титана и меди в форме мелкодисперсных элементарных металлов, оксидов металлов, карбидов металлов или их смесей.

B1**038556****038556****B1**

Перекрестная ссылка на родственную заявку

Настоящая заявка испрашивает приоритет предварительной заявки США с серийным номером 62/654587, поданной 9 апреля 2018 г., полное раскрытие которой включено в настоящий документ посредством ссылки.

Область техники

Настоящее изобретение относится к каталитическим системам для пиролиза метана.

Уровень техники

В реакции пиролиза метана метан разлагается на газообразный водород и твердый углерод, что устраняет необходимость в блоках разделения CO и CO₂ для потока продукта. Твердый углерод может продаваться как коммерческий продукт для избранных применений, в зависимости от морфологии углерода и физических/химических свойств. Было бы желательно разработать способ, который оптимизирован для производства как газообразного водорода, так и твердых углеродных продуктов с контролируемой морфологией и функциональностью. Чтобы быть коммерчески жизнеспособным, способ должен иметь высокую конверсию метана, чтобы избежать дорогостоящего разделения не преобразованного метана и водорода, и он должен обеспечивать контроль морфологии углерода для конкретных применений. Контроль морфологии углерода может быть достигнут с помощью методов химического осаждения из паровой фазы (CVD). При использовании способа CVD катализатор, которым может быть металл, подвергается воздействию газообразных углеводородов для получения высококачественных углеродных материалов на поверхности катализатора. Металлические катализаторы на носителе могут использоваться в реакторах с псевдоожиженным слоем (FB-CVD), что является подходящей концепцией реактора для крупномасштабной эксплуатации. Степень превращения метана в реакторе FB-CVD обычно составляет ниже 40%, в то время как более высокие степени превращения достигаются в ущерб стабильности и сроку службы катализатора (Hazzim F. Abbas & W.M.A. Wan Daud, "Hydrogen Production by Methane Decomposition: A Review", Int. J. Hydrogen Energy 35(8), 2010, стр. 1160-1190). Способы FB-CVD требуют отделения катализатора от углеродных продуктов и регенерацию, и на эти способы влияет нежелательное отложение углерода на стенках реактора. Более высокие уровни конверсии в FB-CVD могут быть достигнуты с помощью катализаторов с коротким сроком службы, но это потребует большего количества разделений катализатора и углерода.

Сообщается, что пиролиз метана в барботажной колонне с жидким металлом (M. Steinberg, "Fossil Fuel Decarbonization Technology for Mitigating Global Warming", Int. J. Hydrogen Energy 24 (8), 1999, стр. 771-777) позволяет достичь высокой степени превращения метана, но пока нет примеров каталитических систем или способов для управления конечной морфологией углерода во время пиролиза метана в ванне расплава. Пиролиз метана в расплавленной среде обеспечивает превосходное управление теплом и температурой. Кроме того, разложение метана в расплавленной среде предотвращает отложение твердых слоев углерода на стенках реактора, что является основной причиной закупорки реактора. Поэтому было бы полезно определить катализатор на основе расплавленной среды, который будет способствовать реакции метана в водород с высокой степенью превращения, при этом контролируя морфологию углеродных продуктов.

Сущность изобретения

В изобретении предусмотрена каталитическая система, которая активна в пиролизе метана при температурах реакции выше 700°C, содержащая расплавленную соль, выбранную из группы, состоящей из галогенидов щелочных металлов; галогенидов щелочноземельных металлов; галогенидов меди, марганца, кадмия, олова и железа и их смесей, при этом расплавленная соль содержит диспергированные в ней одну или несколько каталитически активных форм железа, молибдена, марганца, никеля, кобальта, цинка, титана и меди в форме мелкодисперсных частиц в виде элементарных металлов, оксидов металлов, карбидов металлов или их смесей.

В изобретении дополнительно предусмотрен способ получения газового потока, содержащего водород, и твердого углеродного продукта, включающий пропускание метана через реакционную зону, содержащую вышеупомянутую каталитическую систему, в условиях реакции для получения газового потока, содержащего водород, и твердого углеродного продукта.

Подробное описание сущности изобретения

Каталитические системы для высокотемпературного пиролиза метана в соответствии с настоящим изобретением представляют собой гетерогенные системы, содержащие расплав солей, который плавится ниже 1000°C, но является стабильным в условиях реакции пиролиза метана при температурах выше 700°C, предпочтительно от около 700°C до около 1050°C, и который содержит однородную дисперсию мелкодисперсного металла, оксида металла и/или карбида металла определенных металлических частиц, которые проявляют каталитическую активность в отношении пиролиза метана и которые могут контролировать зародышеобразование и рост выбранных углеродных структур.

Расплавленная соль присутствует в зоне реакции при температуре выше ее точки плавления. Для функционирования в качестве эффективного носителя в гетерогенной каталитической системе важно, чтобы расплавленная соль была термически и химически стабильной в условиях пиролизической реак-

ции. То есть расплавленная соль не может быть восстановлена исходной смесью реагентов в условиях, преобладающих в зоне реакции. Соль является превосходной теплопередающей средой, позволяющей точно контролировать температуру, требуемую для синтеза определенных морфологий углерода. Кроме того, выбор соли может повлиять на морфологию углерода.

Подходящие соли металлов или смеси солей могут представлять собой галогениды щелочных или 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. Предпочтительные расплавленные соли имеют высокую теплопроводность и высокую плотность по сравнению с углеродом.

Расплавленная соль содержит диспергированный в нем один или несколько каталитически активных металлов, включающих железо, молибден, никель, кобальт, цинк или медь в форме мелкодисперсных частиц в виде металлов, оксидов и/или карбидов металлов. Средний размер металлических частиц может варьироваться от 1 нм до 0,5 мкм, и размер выбирают так, чтобы улучшить степень преобразования метана и контролировать конечную морфологию углерода. Средний размер частиц и гранулометрический состав являются критическими для контроля формы углеродных продуктов. Металлы, такие как железо, кобальт и никель, могут быть выбраны для содействия образованию трубчатых структур, например углеродных волокон и углеродных нанотрубок. Для железа, кобальта и никеля предпочтительный средний размер частиц составляет от 1 до 15 нм. Медь способствует образованию морфологии углерода с преобладающими плоскими углеродными структурами.

Массовая концентрация активного металлического катализатора в расплавленных солях может варьироваться от около 0,1 до 20 мас.%. Активные катализаторы могут быть получены простым физическим измельчением металлических катализаторов в виде относительно чистых элементарных металлов, карбидов металлов или оксидов металлов до желаемого размера частиц; например, измельчение в молотковой мельнице и последующее добавление измельченного порошка металла, карбидов металлов или оксида металла к солевому носителю до или после нагрева до или выше его точки плавления. Для специалистов в данной области металлические катализаторы могут быть получены с помощью различных подходов, таких как соосаждение или гидротермальный синтез. В качестве альтернативы активные металлические катализаторы могут быть получены разложением химического соединения или комплекса, содержащего металл, и могут быть введены в реактор в виде газообразных молекул и/или твердого вещества. Разложение химических соединений до желаемого катализатора может происходить в реакторе при температурах между 350 и 1000°C. В одном варианте реализации термически и/или химически разлагаемое соединение металла добавляют к соли после того, как соль была расплавлена и расплавленная смесь солей была перемешана, для получения однородной дисперсии металла. В другом варианте реализации газообразный предшественник металла, такой как металлоцен, непрерывно подают в расплавленные солевые смеси во время реакции пиролиза, обеспечивая непрерывное высвобождение активных металлов во время реакции пиролиза метана.

В изобретении предусмотрен способ получения водорода и углеродных материалов выбранных морфологий из метана путем пропускания метана через зону реакции при температуре от 700 до 1200°C, содержащую расплавленную соль с мелкодисперсными частицами металлсодержащего катализатора. Газовый поток, который подают в зону реакции, содержит метан, водород и другие углеводороды в количестве не более 10% по объему. Кроме того, сырье может содержать один или несколько инертных газов, например азот. Сырье можно добавлять снизу слоя и реакцию можно проводить, когда сырье проходит через слой расплавленной соли. В способах предшествующего уровня техники наблюдались значительные проблемы из-за осаждения твердых углеродных слоев на стенках реактора. Использование слоя расплавленной соли, в котором твердый углерод образуется в слое, предотвращает отложение этого углерода на стенках. Реакцию можно проводить в любом подходящем реакционном сосуде. Сырье вводится в зону реакции и проходит в виде пузырьков вверх через слой расплавленной соли. Метан разлагается внутри пузырьков, когда они поднимаются в реакторе. Когда пузырьки достигают поверхности, выделяются водород, углерод и возможный непрореагировавший метан. Водород и непрореагировавший метан удаляются в виде газового потока, а твердый углеродный продукт остается на поверхности.

В некоторых вариантах реализации могут потребоваться дополнительные стадии 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 высокотемпературной солью или металлом. В одном варианте реализации реактор может представлять собой насадочную колонну.

Реакцию проводят при температуре в диапазоне от 600 до 1300°C, предпочтительно от 700 до 1200°C. Для специалистов в данной области очевидно, что степень превращения метана ограничивается термодинамическими ограничениями, зависящими от температуры, давления и состава сырья. Катализатор и условия процесса предпочтительно выбирают так, чтобы обеспечить степень превращения метана в диапазоне от 50 мас.% до термодинамического ограничения, предпочтительно от 75 мас.% до термодинамического ограничения. Степень превращения метана может составлять от 50 до 100 мас.%, предпоч-

тительно от 75 до 100 мас. %.

В реакционной зоне образуется твердый углеродный продукт и газовый поток, содержащий водород. Газовый поток может содержать по меньшей мере 50 об. % водорода, предпочтительно по меньшей мере 75 об. % водорода и более предпочтительно по меньшей мере 90 об. % водорода. 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 газовом потоке возможный непрореагировавший метан не будет отрицательно влиять на большинство последующих процессов, включая синтез аммиака. Это дает преимущество перед другими способами производства водорода, например паровой конверсией метана, при которой образуется диоксид углерода. Твердый углеродный продукт имеет более низкую плотность, чем расплавленная соль, поэтому твердый углеродный продукт остается в верхней части слоя расплавленной соли, что облегчает разделение. Твердый углеродный продукт можно использовать в качестве сырья для производства цветных пигментов, волокон, фольги, кабелей, активированного угля или шин. Кроме того, твердый углеродный продукт можно смешивать с другими материалами для изменения механических, термических и/или электрических свойств этих материалов. Конечную углеродную морфологию твердого углеродного продукта регулируют выбором солей, дисперсных металлсодержащих частиц и условий реакции.

Помимо водорода газовый поток может дополнительно содержать непрореагировавший метан. Благодаря высокой степени превращения на этой стадии процесса количество непрореагировавшего метана невелико, и если оно достаточно мало, то стадия разделения газа для отделения метана от водорода не требуется. Если требуется более высокая чистота водорода, можно очень эффективно использовать процессы адсорбции при переменном давлении (PSA) вследствие относительно низкого уровня метана во втором потоке газа.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Каталитическая система, которая активна в пиролизе метана при температурах реакции выше 700°C, содержащая расплавленную соль, выбранную из группы, состоящей из галогенидов щелочных металлов; галогенидов щелочноземельных металлов; галогенидов меди, марганца, кадмия, олова и железа и их смесей, при этом расплавленная соль содержит диспергированные в ней одну или несколько каталитически активных форм железа, молибдена, марганца, никеля, кобальта, цинка, титана и меди в форме мелкодисперсных частиц в виде элементарных металлов, оксидов металлов, карбидов металлов или их смесей.

2. Каталитическая система по п.1, отличающаяся тем, что расплавленная соль плавится ниже 1000°C.

3. Каталитическая система по любому из пп.1, 2, отличающаяся тем, что расплавленная соль плавится между около 600°C и около 800°C.

4. Каталитическая система по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что средний размер диспергированных каталитически активных металлсодержащих частиц меньше или равен около 0,5 мкм.

5. Каталитическая система по любому из пп.1-4, отличающаяся тем, что концентрация каталитически активного металла, диспергированного в расплавленной соли, находится в диапазоне от 0,1 до около 20% по массе от всей каталитической системы.

6. Способ получения газового потока, содержащего водород, и твердого углеродного продукта, включающий пропускание метана через реакционную зону, содержащую каталитическую систему по любому из пп.1-5, в условиях реакции для получения газового потока, содержащего водород, и твердого углеродного продукта.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что условия реакции включают температуру в диапазоне от 700 до 1300°C.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
