

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **039034**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2021.11.24**

(21) Номер заявки  
**202092434**

(22) Дата подачи заявки  
**2019.04.04**

(51) Int. Cl. **C10L 5/00** (2006.01)  
**C01B 3/30** (2006.01)  
**C01B 32/05** (2017.01)  
**C01B 32/16** (2017.01)

---

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

---

(31) **62/654,594**

(32) **2018.04.09**

(33) **US**

(43) **2021.01.31**

(86) **PCT/EP2019/058456**

(87) **WO 2019/197257 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)**

(56) **WO-A1-2007051213**

**US-A-5767165**

**US-A1-2008210908**

**US-A-2760847**

**ABBAS H F ET AL: "Hydrogen  
production by methane decomposition: A review",  
INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN  
ENERGY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS  
B.V., BARKING, GB, vol. 35, no. 3, 1 February  
2010 (2010-02-01), pages 1160-1190, XP026874341,  
ISSN: 0360-3199 [retrieved on 2009-11-27] the whole  
document**

---

(57) Способ, включающий: а) преобразование метана в первой реакционной зоне при первых условиях реакции с получением первого потока газа и первого углеродного продукта; б) отделение, по меньшей мере, части первого углеродного продукта от первого потока газа; и в) преобразование, по меньшей мере, части первого потока газа во второй реакционной зоне при вторых условиях реакции с получением второго потока газа и второго углеродного продукта.

---

**B1**

**039034**

**039034**

**B1**

### **Перекрестная ссылка на родственную заявку**

Данная заявка испрашивает приоритет по предварительной заявке США с серийным номером 62/654,594, 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 окиси 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 также 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 сложного отделения водорода от метана.

#### **Сущность изобретения**

В изобретении предложен способ получения водорода и твердых углеродных продуктов, включающий: а) преобразование природного газа в первой реакционной зоне при первых условиях реакции для получения первого потока газа, содержащего водород и метан, и первого твердого углеродного продукта; б) отделение, по меньшей мере, части первого твердого углеродного продукта от первого потока газа; и в) преобразование, по меньшей мере, части первого потока газа во второй реакционной зоне при вторых условиях реакции с получением второго потока газа и второго твердого углеродного продукта, причем вторая реакционная зона содержит расплавленный металл и/или расплавленную соль.

В изобретении дополнительно предложен способ получения водорода и твердого углерода, включающий: а) контактирование природного газа с катализатором, выбранным из группы, состоящей из железа, никеля, кобальта и 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 в) пропускание, по меньшей мере, части непрореагировавшего метана и водорода из первого потока газа через вторую реакционную зону, содержащую слой расплавленной соли/металла, в которой слой расплавленной соли/металла содержит металлы, выбранные из группы, состоящей из железа, кобальта, никеля, олова, висмута, индия, галлия, меди, свинца, молибдена, вольфрама, или соли, выбранные из группы, состоящей из галогенидов щелочных металлов и галогенидов щелочноземельных металлов или их смесей, и температура во второй реакционной зоне находится в диапазоне от 700 до 1200°C, для получения второго потока газа, содержащего водород и непрореагировавший метан, и второго твердого углеродного продукта.

#### **Краткое описание графических материалов**

На чертеже изображен вариант реализации способа.

#### **Подробное описание сущности изобретения**

В изобретении предложен способ получения двух углеродных продуктов из природного газа с помощью двух отдельных технологических этапов, и объединение этих двух этапов обеспечивает уникальные преимущества. Два разных этапа, катализаторы и условия способа будут описаны ниже.

На первом технологическом этапе природный газ подают в первую реакционную зону, в которой 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 поток газа, содержащий метан. Природный газ, как правило, на 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 представлять собой катализатор на носителе, и 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 псевдосжиженным 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 функционирует 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, вплоть до  $1300^{\circ}C$ , в оставшейся части первой реакционной зоны.

В одном варианте реализации изобретения реакцию проводят практически при отсутствии кислорода. Практическое отсутствие кислорода означает, что в зоне реакции отсутствует обнаруживаемый кислород. 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 зоне реакции отсутствует обнаруживаемая вода. 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 предпочтительно выбираются 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 более  $100000$  и более предпочтительно более  $1000000$ . Диаметр углеродной нанотрубки, как правило, составляет порядка нескольких нанометров, а длина - 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 обычно предпочтительны 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.

На втором технологическом этапе, по меньшей мере, часть первого потока газа подается во вторую реакционную зону, в которой он превращается во второй поток газа и второй углеродный продукт. Путем подачи потока газа с первого этапа поток газа можно эффективно монетизировать до значения, пре-

вышающего значение, достигаемое с помощью типичных способов получения 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, могут быть добавлены дополнительный метан и/или водород перед их подачей во вторую реакционную зону. Кроме того, сырье может содержать один или более инертных газов, например азот.

Вторая 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 их 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 1300°C.

В одном варианте реализации изобретения твердый катализатор диспергирован в расплавленной фазе. Сырье может быть введено в нижнюю часть слоя, и реакция протекает при прохождении сырья 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, при котором твердый углерод образуется в слое, предотвращает отложение углерода на стенках.

Вторую реакцию можно проводить в любой подходящей реакционной емкости. Сырье впрыскивается в реакционную зону и поднимается вверх сквозь слой расплавленной соли/металла в виде пузырьков. 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 второго потока газа, а твердый углеродный продукт остается на поверхности. 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 представлять собой насадочную колонну.

Реакцию проводят при температуре от 600 до 1300°C, предпочтительно от 700 до 1200°C.

Для специалистов в данной области техники очевидно, что конверсия метана ограничивается термодинамическими ограничениями, зависящими от температуры, давления и состава сырья. 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 до 100 мас.%, предпочтительно от 75 до 100 мас.%.

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.

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 во втором 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 перед паровой конверсией метана, при которой образуется диоксид углерода.

Например, при производстве аммиака диоксид углерода является каталитическим ядом, и поэтому поток водорода, не содержащий диоксида углерода, особенно полезен для использования при производстве аммиака. Оксид углерода и/или диоксид углерода из процесса паровой конверсии метана, возможно, потребуется гидрогенизировать до метана, чтобы избежать отравления, например, катализатора синтеза аммиака, что потребует дополнительного реакционного этапа, который не требуется в этом способе.

Второй 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 производства 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.

Помимо водорода поток газа может дополнительно содержать непрореагировавший метан. Из-за высокой конверсии на этом втором технологическом 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.

Комбинируя эти два технологических этапа, можно получить два разных твердых углеродных продукта. Кроме того, можно получить поток чистого водорода, который можно использовать в нескольких различных процессах. Объединение этих двух технологических этапов 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 чертеже 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 псевдосжиженным 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 предпочтительно содержит слой расплавленной соли/металла. Продукты удаляются по линии 8 и затем отделяются 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.

В дополнительном 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 отделяют от потока газообразного продукта, и поток газообразного продукта подают во вторую реакционную зону, содержащую катализатор в псевдосжиженном слое, причем второй углеродный продукт образуется в дополнение ко второму потоку газообразного продукта.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения водорода и твердых углеродных продуктов, включающий преобразование природного газа в первой реакционной зоне при первых условиях реакции с получением первого потока газа, содержащего водород и метан, и первого твердого углеродного продукта; отделение, по меньшей мере, части первого твердого углеродного продукта от первого потока газа; и преобразование, по меньшей мере, части первого потока газа во второй реакционной зоне при вторых условиях реакции с получением второго потока газа и второго твердого углеродного продукта, причем вторая реакционная зона содержит расплавленный металл и/или расплавленную соль.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что первые условия реакции включают температуру выше 600°C.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что первые условия реакции включают температуру в диапазоне от 700 до 1300°C.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что конверсию природного газа в первой реакционной зоне проводят в отсутствие кислорода и воды.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что природный газ содержит метан, и первые условия реакции выбирают так, чтобы количество метана, превращенного в первой реакционной зоне, составляло от около 3 до около 25 мас.%.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что первый углеродный продукт содержит углеродные нанотрубки.

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что разделение проводят в циклоне или в электрофильтре.

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что расплавленный металл выбирают из группы, состоящей из железа, кобальта, никеля, олова, висмута, индия, галлия, меди, свинца, молибдена, вольфрама или их смесей.

9. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что расплав соли выбирают из группы, состоящей из хлорида лития, хлорида натрия, хлорида калия, хлорида цезия, хлорида магния, хлорида кальция, хлорида стронция, хлорида бария или их смесей.

10. Способ по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что вторые условия реакции включают температуру в диапазоне от 600 до 1300°C.

11. Способ по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что вторые условия реакции выбирают так, чтобы количество метана, превращенного во второй реакционной зоне, составляло от около 50 до около 100 мас. %.

12. Способ по любому из пп.1-11, отличающийся тем, что второй поток газа содержит по меньшей мере 50 об. % водорода.

13. Способ по любому из пп.1-12, отличающийся тем, что второй углеродный продукт имеет более низкую плотность, чем расплавленный металл и/или расплавленная соль.

14. Способ по любому из пп.1-13, дополнительно включающий отделение второго углеродного продукта от расплавленного металла и/или расплавленной соли.

15. Способ получения водорода и твердого углерода, включающий: контактирование природного газа с катализатором, выбранным из группы, состоящей из железа, никеля, кобальта и 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 природный газ, и первого твердого углеродного продукта, содержащего углеродные нанотрубки; отделение, по меньшей мере, части углеродных нанотрубок от первого потока газа в устройстве для газотвердого разделения; и пропускание, по меньшей мере, части непрореагировавшего природного газа и водорода через вторую реакционную зону, содержащую слой расплавленной соли/металла, в которой слой расплавленной соли/металла содержит металлы, выбранные из группы, состоящей из железа, кобальта, никеля, олова, висмута, индия, галлия, меди, свинца, молибдена, вольфрама или соли, выбранные из группы, состоящей из галогенидов щелочных металлов и галогенидов щелочноземельных металлов или их смесей, и температура во второй реакционной зоне находится в диапазоне от 700 до 1200°C, для получения второго потока газа, содержащего водород и непрореагировавший природный газ, и второго твердого углеродного продукта.

