

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **040932**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.08.19

(51) Int. Cl. **C01B 3/38** (2006.01)
C25B 1/04 (2006.01)

(21) Номер заявки
202090365

(22) Дата подачи заявки
2018.07.20

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА**

(31) **РА 2017 00425; РА 2017 00522; РА 2018
00237; РА 2018 00345**

(56) **US-A1-2013345325
US-A1-2004063798
US-A1-2017002281
US-A1-2014323597
US-A1-2009165459**

(32) **2017.07.25; 2017.09.25; 2018.05.28;
2018.07.06**

(33) **DK**

(43) **2020.05.21**

(86) **PCT/EP2018/069788**

(87) **WO 2019/020519 2019.01.31**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
**Аасберг-Петерсен Ким, Хан Пат А.,
Мортенсен Петер Мельгаард (DK)**

(74) Представитель:
Беяева Е.Н. (BY)

(57) Способ получения синтез-газа путем сочетания электролиза воды, автотермического риформинга и теплообменного риформинга углеводородного сырья.

B1

040932

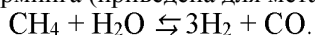
040932

B1

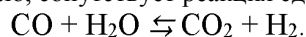
Заявка относится к получению синтез-газа. В частности, изобретение предусматривает сочетание электролиза воды, автотермического риформинга и теплообменного риформинга углеводородного сырья при получении синтез-газа, содержащего водород и оксиды углерода.

Получение синтез-газа, например, для синтеза метанола с использованием природного газа в качестве сырья, как правило, осуществляют путем парового риформинга.

Основная реакция парового риформинга (приведена для метана):



Паровому риформингу, как правило, сопутствует реакция сдвига водяного газа:



Паровой риформинг может осуществляться, например, с использованием сочетания трубчатого риформера (который также именуется реактором парового риформинга метана, (ПРМ)) и автотермического риформинга (АТР), который также именуется первичным и вторичным риформингом или двухэтапным риформингом. В качестве альтернативы, для получения синтез-газа может быть использован отдельный реактор ПРМ или отдельный реактор АТР.

Основными элементами реактора АТР являются горелка, камера сгорания и слой катализатора, который находится в огнеупорном корпусе высокого давления. В реакторе АТР после частичного окисления или сгорания углеводородного сырья с использованием субстехиометрических количеств кислорода осуществляют паровой риформинг потока водородного сырья, которое прошло частичное сгорание, в неподвижном слое катализатора парового риформинга. Из-за высоких температур паровой риформинг частично происходит в камере сгорания. Реакции парового риформинга сопутствует реакция сдвига водяного газа. Как правило, на выходе из реактора АТР газ находится на уровне или близко к равновесию реакции парового риформинга и реакции сдвига водяного газа. Температура газа на выходе, как правило, находится в диапазоне 850-1100°C. Более подробная информация об АТР и его полное описание известны из уровня техники, например, из работы *Studies in Surface Science and Catalysis* ("Исследования в области химии поверхности и катализа"), т. 152, *Synthesis gas production for FT synthesis* ("Производство синтез-газа для синтеза Фишера-Тропша"), глава 4, стр. 258-352, 2004.

Независимо от того, используют ли отдельный реактор ПРМ, двухэтапный риформинг или отдельный АТР, полученный газ будет содержать водород, монооксид углерода и диоксид углерода, а также другие компоненты, обычно включающие метан и пар.

Синтез-газ метанола предпочтительно имеет состав, соответствующий так называемому модулю ($M=(\text{H}_2-\text{CO}_2)/(\text{CO}+\text{CO}_2)$): 1,90-2,20, предпочтительно модуль составляет немногим более 2 (например, 2,00-2,10).

Для отдельного АТР модуль газа, выходящего из АТР, зачастую ниже модуля, который необходим для использования полученного синтез-газа в производстве метанола. Эта проблема может быть решена, например, путем удаления диоксида углерода или отделения водорода из продувочного газа из контура синтеза метанола. В обоих случаях эффективность контура метанола ниже, чем в случае двухэтапного риформинга, если модуль синтез-газа для метанольного контура имеет значение немногим выше 2, как обсуждалось ранее.

В дополнение к АТР может быть использован теплообменный риформер, который может быть расположен последовательно или параллельно с АТР.

В соответствии с решением, когда теплообменный риформер расположен последовательно с АТР, часть или все углеводородное сырье подают в теплообменный риформер, в котором происходит паровой риформинг метана. Оставшаяся часть углеводородного сырья может быть подана в обход теплообменного риформера и направлена непосредственно в автотермический риформер. Как правило, газ, выходящий из теплообменного риформера, расположенного последовательно с АТР, будет в равновесном состоянии или в состоянии, близком к равновесному, при температуре 650-800°C. Выходящий газ из теплообменного риформера, расположенного последовательно с АТР, затем подают в АТР вместе с каким-либо количеством углеводородного сырья, которое не прошло паровой риформинг в теплообменном риформере. Часть или весь газ, выходящий из АТР, используют в качестве источника тепла в теплообменном риформере, чтобы путем теплообмена вызвать реакцию эндотермического парового риформинга.

В соответствии с решением, когда теплообменный риформер расположен параллельно с АТР, часть углеводородного сырья подают в АТР, а остальное количество углеводородного сырья и/или второе углеводородное сырье подают в теплообменный риформер.

Потоки сырья, которые подают в АТР и в теплообменный риформер, могут иметь различный состав, например, они могут иметь различное отношение пар/углерод.

В соответствии с вариантом, когда теплообменный риформер расположен параллельно с АТР, в теплообменном риформере осуществляют паровой риформинг. Часть или весь газ, выходящий из АТР, используют в качестве источника тепла в теплообменном риформере, чтобы путем теплообмена вызвать реакцию эндотермического парового риформинга.

Газ, покидающий слой катализатора в теплообменном риформере, при необходимости, может быть смешан с частью или всем газом, выходящим из АТР, перед тем как такой газ используют в качестве ис-

точника тепла. В качестве альтернативы, газ, выходящий из теплообменного риформера, и газ, выходящий из АТР, могут быть смешаны после теплообменного риформера.

Теплообменный риформер может альтернативно именоваться газовым риформером, а теплообменный риформинг - газовым риформингом.

Было обнаружено, что при сочетании теплообменного риформинга, автотермического риформинга с электролизом воды и/или пара будет исключена необходимость в использовании ВРУ при получении синтез-газа.

Таким образом, настоящее изобретение предоставляет способ получения синтез-газа, включающий следующие этапы:

(a) получение отдельного водородсодержащего потока и отдельного кислородсодержащего потока путем электролиза воды и/или пара;

(b) предоставление газообразного углеводородного сырья;

(c1) паровой риформинг части углеводородного сырья с этапа (b) и/или второго углеводородного сырья при косвенном теплообмене с частью или всем газом, покидающим этап (d), прошедшим этап автотермического риформинга, и смешивание потока газа, прошедшего этап теплообменного парового риформинга с газом, прошедшим автотермический риформинг, по ходу процесса после этапа (d); или

(c2) теплообменный паровой риформинг части или всего углеводородного сырья с этапа (b) при косвенном теплообмене с частью или всем газом, покидающим этап (d), прошедшим этап автотермического риформинга, с получением газа, прошедшего этап теплообменного парового риформинга, и подачу газа, прошедшего этап теплообменного парового риформинга, в автотермический риформер на этап (d), с получением газа, прошедшего этап автотермического риформинга, для использования на этапе (c2);

(d) предоставление в автотермическом риформере газа, прошедшего этап автотермического риформинга, для использования на этапе (c1) или этапе (c2) путем автотермического риформинга по меньшей мере части углеводородного сырья с этапа (b) или по меньшей мере части газа, прошедшего этап теплообменного парового риформинга, с этапа (c2) по меньшей мере с частью отдельного кислородсодержащего потока с этапа (a);

(e) подачу по меньшей мере части отдельного водородсодержащего потока с этапа (a) в смешанный газ, прошедший этап теплообменного риформинга, и газ, прошедший этап автотермического риформинга, по ходу процесса после этапа (c1) или в газ, прошедший этап автотермического риформинга, по ходу процесса после этапа (d), с получением синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода; и

(f) отвод синтез-газа.

В соответствии с решением, которое предусматривает использование теплообмена, когда теплообменный риформер расположен последовательно с АТР, часть или все углеводородное сырье подают в теплообменный риформер, в котором происходит паровой риформинг метана. Оставшаяся часть углеводородного сырья может быть подана в обход теплообменного риформера и направлена непосредственно в автотермический риформер.

Как правило, газ, выходящий из теплообменного риформера, расположенного последовательно с АТР, будет в равновесном состоянии или в состоянии, близком к равновесному, при температуре 550-800°C. Выходящий газ из теплообменного риформера, затем последовательно направляют в АТР. Часть или весь газ, выходящий из АТР, используют в качестве источника тепла в теплообменном риформере, чтобы путем теплообмена вызвать реакцию эндотермического парового риформинга.

В соответствии с решением, когда теплообменный риформер расположен параллельно с АТР, часть углеводородного сырья и/или второго углеводородного сырья подают на АТР, а остальное количество углеводородного сырья и/или второе углеводородное сырье подают в теплообменный риформер.

В соответствии с вариантом, когда теплообменный риформер расположен параллельно с АТР, часть или весь газ, выходящий из АТР, используют в качестве источника тепла в теплообменном риформере, чтобы путем теплообмена вызвать реакцию эндотермического парового риформинга.

Газ, покидающий слой катализатора в теплообменном риформере, при необходимости, может смешиваться с частью или всем газом, выходящим из АТР, перед тем такой газ используют в качестве источника тепла. В качестве альтернативы, газ, выходящий из теплообменного риформера, и газ, выходящий из АТР, могут смешиваться после теплообменного риформера.

Потоки сырья, которые подают в АТР и в теплообменный риформер, могут иметь различный состав, например, они могут иметь различное отношение пар/углерод.

Независимо от того, используют ли параллельное или последовательное расположение теплообменного риформера, рабочие параметры, количество водорода из установки электролиза, которое добавляют на этапе (e), и конструкция теплообменного риформера, в принципе, могут быть скорректированы таким образом, чтобы обеспечить необходимое значение модуля М, которое составляет 1,9-2,2 или предпочтительно 2,0-2,1, в частности, при использовании синтез-газа для получения метанола.

В целом сырье для теплообменного риформера и АТР, подходящее для использования в изобретении, включает природный газ, метан, СПГ, нефть или их смеси либо без дополнительной очистки, либо после предварительного риформинга и/или десульфуризации.

Количество добавляемого водорода может быть подобрано таким образом, что при смешивании водорода с технологическим газом, полученным на этапах риформинга, обеспечивается необходимое значение M (1,90-2,20 или предпочтительно 2,00-2,10).

В некоторых случаях количество водорода с этапа электролиза может быть оказаться слишком большим, чтобы обеспечить значение модуля в необходимом диапазоне. В этом случае часть водорода может быть использована для других целей.

В качестве альтернативы модуль может быть дополнительно скорректирован до необходимого значения путем добавления практически чистого диоксида углерода к углеводородному сырью и/или к синтез-газу, и/или по ходу процесса перед автотермическим риформером.

Таким образом, в соответствии с вариантом осуществления изобретения, практически чистый диоксид углерода добавляют к углеводородному сырью по ходу процесса перед автотермическим риформером или по ходу процесса после этапа (c1) или (c2), или по ходу процесса после этапа (d).

Во всех вышеперечисленных случаях первоначально могут осуществляться этапы очистки сырья (включая десульфуризацию) и адиабатического предварительного риформинга сырья, как указывалось выше.

Углеводородное сырье может также содержать водород и/или пар, а также другие компоненты.

Электролиз может осуществляться с применением различных способов, известных специалистам, таких как твердооксидный электролиз или электролиз с использованием щелочных или полимерных элементов (элементов с протонообменной мембраной).

Если электроэнергия для электролиза обеспечивается (по меньшей мере, частично) за счет возобновляемых источников энергии, для установки уменьшается выброс CO_2 на единицу вырабатываемой продукции.

Настоящее изобретение также может быть использовано для получения синтез-газа, который будет применяться иным образом, когда желательно увеличить содержание водорода в исходном газе и когда часть кислорода, необходимого для получения синтез-газа, преимущественно получают путем электролиза.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения синтез-газа, включающий следующие этапы:
 - (a) получение отдельного водородсодержащего потока и отдельного кислородсодержащего потока путем электролиза воды и/или пара;
 - (b) предоставление газообразного углеводородного сырья;
 - (c1) теплообменный паровой риформинг первой части углеводородного сырья с этапа (b) при косвенном теплообмене с частью или всем газом, покидающим этап (d), прошедшим этап автотермического риформинга, и смешивание потока газа, прошедшего этап теплообменного парового риформинга с газом, прошедшим автотермический риформинг, по ходу процесса после этапа (d);
 - (d) предоставление в автотермическом риформере газа, прошедшего этап автотермического риформинга, для использования на этапе (c1) путем автотермического риформинга, по меньшей мере, второй части углеводородного сырья с этапа (b) по меньшей мере с частью отдельного кислородсодержащего потока с этапа (a);
 - (e) подачу по меньшей мере части отдельного водородсодержащего потока с этапа (a) в газ, прошедший этап теплообменного парового риформинга, смешанный с газом, прошедшим этап автотермического риформинга, по ходу процесса после этапа (c1) или в газ, прошедший этап автотермического риформинга, по ходу процесса после этапа (d), с получением синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода, имеющего модуль M , где $M=(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$ в диапазоне 1,9-2,2; и
 - (f) отвод синтез-газа.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что практически чистый диоксид углерода добавляют к углеводородному сырью по ходу процесса перед автотермическим риформером или по ходу процесса после этапа (c1), или по ходу процесса после этапа (d).
3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что практически чистый диоксид углерода добавляют в количестве, достаточном для обеспечения модуля ($M=(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$) в синтез-газе, полученном на этапе (d), в диапазоне 2-2,1.
4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что углеводородное сырье включает природный газ, метан, СПГ, нефть или их смеси, либо как таковые, либо после предварительного риформинга и/или десульфуризации.
5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что электролиз воды и/или пара на этапе (a) осуществляют, по меньшей мере, частично с помощью возобновляемых источников энергии.
6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что синтез-газ, полученный на этапе (f), на дополнительном этапе преобразуют в метанольный продукт.
7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что он дополнительно включает этап предоставления второго углеводородного сырья и паровой риформинг второго углеводородного сырья при кос-

венном теплообмене с частью или всем газом, покидающим этап (d), прошедшим этап автотермического риформинга, и смешивание потока газа, прошедшего этап теплообменного парового риформинга с газом, прошедшим автотермический риформинг, по ходу процесса после этапа (d).

8. Способ получения синтез-газа, включающий следующие этапы:

(a) получение отдельного водородсодержащего потока и отдельного кислородсодержащего потока путем электролиза воды и/или пара;

(b) предоставление газообразного углеводородного сырья;

(c2) теплообменный паровой риформинг первой части углеводородного сырья с этапа (b) при косвенном теплообмене с частью или всем газом, покидающим этап (d), прошедшим этап автотермического риформинга, с получением газа, прошедшего этап теплообменного парового риформинга, и подачу газа, прошедшего этап теплообменного парового риформинга, в автотермический риформер на этап (d), с получением газа, прошедшего этап автотермического риформинга, для использования на этапе (c2);

(d) предоставление в автотермическом риформере газа, прошедшего этап автотермического риформинга, для использования на этапе (c2) путем автотермического риформинга, по меньшей мере, второй части углеводородного сырья с этапа (b) и газа, прошедшего этап теплообменного парового риформинга по меньшей мере с частью отдельного кислородсодержащего потока с этапа (a);

(e) подачу по меньшей мере части отдельного водородсодержащего потока с этапа (a) в газ, прошедший этап теплообменного риформинга, смешанный с газом, прошедшим этап автотермического риформинга, по ходу процесса после этапа (c1) или в газ, прошедший этап автотермического риформинга, по ходу процесса после этапа (d), с получением синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода, имеющего модуль M , где $M=(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$ в диапазоне 1,9-2,2; и

(f) отвод синтез-газа.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что практически чистый диоксид углерода добавляют к углеводородному сырью по ходу процесса перед автотермическим риформером или по ходу процесса после этапа (c2), или по ходу процесса после этапа (d).

10. Способ по п.8 или 9, отличающийся тем, что практически чистый диоксид углерода добавляют в количестве, достаточном для обеспечения модуля $M=(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$ в синтез-газе, полученном на этапе (d), в диапазоне 2-2,1.

11. Способ по любому из пп.8-10, отличающийся тем, что углеводородное сырье включает природный газ, метан, СПГ, нефть или их смеси либо без дополнительной очистки, либо после предварительного риформинга и/или десульфуризации.

12. Способ по любому из пп.8-11, отличающийся тем, что электролиз воды и/или пара на этапе (a) осуществляют, по меньшей мере, частично с помощью возобновляемых источников энергии.

13. Способ по любому из пп.8-12, отличающийся тем, что синтез-газ, полученный на этапе (f), на дополнительном этапе преобразуют в метанольный продукт.

14. Способ по любому из пп.8-13, отличающийся тем, что он дополнительно включает этап предоставления второго углеводородного сырья и паровой риформинг второго углеводородного сырья при косвенном теплообмене с частью или всем газом, покидающим этап (d), прошедшим этап автотермического риформинга, и смешивание потока газа, прошедшего этап теплообменного парового риформинга с газом, прошедшим автотермический риформинг, по ходу процесса после этапа (d).

