

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(11) 041393

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента  
2022.10.19

(21) Номер заявки  
202090340

(22) Дата подачи заявки  
2018.07.20

(51) Int. Cl. C01B 3/38 (2006.01)  
C01B 13/02 (2006.01)  
C07C 29/151 (2006.01)  
C25B 1/04 (2006.01)

---

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА

---

(31) PA 2017 00425; PA 2017 00522; PA 2018  
00237; PA 2018 00351

(32) 2017.07.25; 2017.09.25; 2018.05.28;  
2018.07.06

(33) DK

(43) 2020.05.21

(86) PCT/EP2018/069776

(87) WO 2019/020513 2019.01.31

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

(72) Изобретатель:  
Аасберг-Петерсен Ким, Хан Пат А.  
(DK)

(74) Представитель:  
Беляева Е.Н. (BY)

(56) US-A1-2013345325  
US-A1-2017002281  
US-A1-2004063798  
US-A1-2005234278  
US-A1-2014323597

---

(57) Способ получения синтез-газа на основании сочетания процесса АТР или процесса частичного окисления углеводородного сырья с использованием кислорода, полученного в ходе электролиза воды, и кислорода, полученного в воздухоразделительной установке.

---

041393

B1

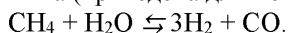
041393

B1

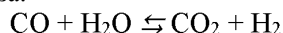
Изобретение относится к получению синтез-газа. В частности, изобретение предусматривает сочетание разделения воздуха, электролиза воды и частичного окисления углеводородного сырья при получении синтез-газа, содержащего водород и оксиды углерода.

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):



Подобные реакции осуществляют и для других углеводородов. 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. В указанном источнике можно найти дополнительную информацию о паровом риформинге (ПРМ) и двухэтапном риформинге.

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.

Альтернативным способом получения синтез-газа является частичное окисление, также именуемое ЧО. Основными элементами реактора ЧО являются горелка и камера сгорания, которые находятся в огнеупорном корпусе высокого давления. В реакторе ЧО осуществляют частичное окисление или сгорание углеводородного сырья с использованием субстехиометрических количеств кислорода. Также происходит реакция парового риформинга и реакция сдвига водяного газа. Температура на выходе из реактора, как правило, составляет 1100-1500°C. В реакторе может происходить сажеобразование и на этапах после реактора ЧО может быть необходимо удаление сажи.

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).

В ходе парового риформинга в реакторе ПРМ, как правило, получают более высокий модуль, то есть избыток водорода, тогда как при двухэтапном риформинге может быть получен необходимый модуль. При двухэтапном риформинге температуру на выходе из парового риформера обычно регулируют таким образом, что на выходе из АТР получают необходимый модуль. 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.

При двухэтапном риформинге реактор парового риформинга метана (ПРМ) должен иметь большой масштаб, а для начала реакции эндотермического парового риформинга требуется значительное количество тепла. Таким образом, желательно уменьшить размер и нагрузку парового риформера. Кроме того, в концепции двухэтапного риформинга для АТР требуется кислород. На сегодняшний день кислород, как правило, производится в криогенной воздухоразделительной установке (ВРУ). Такая ВРУ является масштабным и затратным элементом оборудования. Желательно, чтобы весь кислород или его часть были получены другими способами.

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

(a) сепарацию атмосферного воздуха на отдельный кислородсодержащий поток и отдельный азотсодержащий поток;

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

(с1) частичное окисление или автотермический риформинг в автотермическом риформере по меньшей мере части углеводородного сырья с использованием по меньшей мере части кислородсодержащего потока, полученного путем сепарации атмосферного воздуха на этапе (а), и по меньшей мере части кислородсодержащего потока, полученного путем электролиза воды и/или пара на этапе (б), с получением технологического газа, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода; или

(с2) газификацию угля или биомассы с использованием воды и по меньшей мере части кислородсодержащего потока, полученного путем сепарации атмосферного воздуха на этапе (а), и по меньшей мере части кислородсодержащего потока, полученного путем электролиза воды на этапе (б), с получением технологического газа, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода; и

(d) введение по меньшей мере части отдельного водородсодержащего потока с этапа (б) в технологический газ с этапа (с1) или (с2).

Способ воздуходеления, используемый в способе по настоящему изобретению, предпочтительно представляет собой фракционную перегонку в криогенной установке воздуходеления, с получением части кислорода, которую используют на этапе (с1) или (с2). В качестве альтернативы могут быть использованы другие способы, такие как мембранная сепарация, адсорбция при переменном давлении (PSA) и вакуумная адсорбция при переменном давлении (VPSA).

В качестве альтернативы частичному окислению или автотермическому риформингу по меньшей мере части углеводородного сырья, технологический газ, содержащий водород, монооксид углерода и диоксид углерода, может быть получен путем газификации твердого углеродсодержащего сырья, предпочтительно угля или биомассы, с использованием потока кислорода, который образуется при разделении воздуха, вместе с кислородом, полученным при электролизе воды и/или пара.

В соответствии с одним вариантом осуществления изобретения на этапе (с1) осуществляют частичный паровой риформинг углеводородного сырья в первичном риформере (ПРМ) по ходу процесса перед автотермическим риформером.

В одном из вариантов осуществления, в соответствии с которым используют углеводородное сырье, блок электролиза работает таким образом, что весь водород, полученный в этом блоке, добавляют на этапе (d) к технологическому газу с этапа (с1), при этом модуль полученной смеси такого водорода и технологического газа с этапа (с1), составляет 1,9-2,2 или предпочтительно 2-2,1.

В соответствии с этим вариантом осуществления на этапе (с1) осуществляют добавление части кислорода или предпочтительно всего количества кислорода из блока электролиза в автотермический риформер.

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

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

В соответствии с вариантом, когда теплообменный риформер расположен последовательно с АТР, углеводородное сырье или его часть подают в теплообменный риформер, в котором происходит паровой риформинг метана. Оставшаяся часть углеводородного сырья может поступать в обвод теплообменного риформера и подаваться непосредственно в автотермический риформер.

Таким образом, в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения способ включает дополнительный этап парового риформинга части или всего потока углеводородного сырья при косвенном теплообмене с частью или всем технологическим потоком, покидающим этап (с1) автотермического риформинга.

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. Все количество или часть газа, выходящего из АТР, используют как источник тепла в теплообменном риформере для проведения путем теплообмена реакции эндотермического парового риформинга.

В соответствии с вариантом, 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. Все количество или часть газа, выходящего из АТР, используют как источник тепла в теплообменном риформере для проведения путем теплообмена реакции 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 такой газ используют в качестве источника тепла. В качестве альтернативы газ, выходящий из теплообменного риформера, и газ, выходящий из

АТР, могут быть смешаны по ходу процесса после теплообменного риформера.

Таким образом, в соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения способ включает дополнительный этап парового риформинга части указанного потока углеводородного сырья и/или второго исходного потока углеводородного сырья при косвенном теплообмене с частью или всем технологическим потоком, покидающим этап (с1) автотермического риформинга, и смешивания технологического газа, прошедшего этап теплообменного парового риформинга, с технологическим газом, прошедшим этап автотермического риформинга.

Также можно не смешивать два потока газа в зависимости от предполагаемого конечного использования синтез-газа.

Независимо от того, используют ли параллельное или последовательное расположение теплообменного риформера, рабочие параметры и конструкция теплообменного риформера, в принципе, могут регулироваться 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.

Тем не менее, из-за большого размера теплообменного риформера такое решение может быть неэкономичным. В таком варианте может быть целесообразно использовать водород с этапа электролиза в соответствии с описанием выше. Это позволит использовать теплообменный риформер меньшего масштаба.

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

Модуль может дополнительно регулироваться 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 одним вариантом осуществления изобретения практически чистый диоксид углерода добавляют к углеводородному сырью по ходу процесса перед этапом автотермического риформинга.

В то же время в ходе электролиза вырабатывается кислород, который подают в АТР или в реактор ЧО. Это позволяет уменьшить масштаб вторичного устройства для обеспечения кислорода, например, воздухоразделительной установки (ВРУ).

Если электроэнергия для электролиза обеспечивается (по меньшей мере, частично) за счет возобновляемых источников, для установки уменьшается выброс  $\text{CO}_2$  на единицу вырабатываемой продукции.

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

Предпочтительно, углеводородное сырье содержит природный газ, метан, СПГ, нефть или их смеси либо без дополнительной очистки, либо после предварительного риформинга и/или десульфуризации.

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

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.

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

Пример. Сравнение между обычным АТР и АТР в сочетании с электролизом по изобретению.

Сравнительная таблица

|                                                      | АТР   | АТР + электролиз |
|------------------------------------------------------|-------|------------------|
| Температура на подаче в АТР [°C]<br>(исходный поток) | 625   | 625              |
| Температура на подаче в АТР (окислитель)             | 240   | 240              |
| Температура на выходе из АТР [°C]                    | 1050  | 1050             |
| Давление на подаче в АТР [кг/см <sup>2</sup> г]      | 31    | 31               |
|                                                      |       |                  |
| Расход на выходе из АТР [н.м <sup>3</sup> /ч]        | 93934 | 90667            |
| <b>Подача сырья в АТР</b>                            |       |                  |
| H <sub>2</sub> [нм <sup>3</sup> /ч]                  | 3345  | 3228             |
| CO <sub>2</sub> [нм <sup>3</sup> /ч]                 | 698   | 673              |
| CH <sub>4</sub> [нм <sup>3</sup> /ч]                 | 24103 | 23265            |
| CO [нм <sup>3</sup> /ч]                              | 16    | 15               |
| H <sub>2</sub> O [нм <sup>3</sup> /ч]                | 18442 | 17801            |
| Окислитель в АТР                                     |       |                  |
| H <sub>2</sub> O [нм <sup>3</sup> /ч]                | 131   | 127              |
| N <sub>2</sub> [нм <sup>3</sup> /ч]                  | 278   | 268              |
| O <sub>2</sub> [нм <sup>3</sup> /ч]                  | 13601 | 13128            |
| <b>Продукт электролиза</b>                           |       |                  |
| H <sub>2</sub> [нм <sup>3</sup> /ч]*                 | 0     | 2434             |
| O <sub>2</sub> [нм <sup>3</sup> /ч]**                | 0     | 1217             |
| <b>Кислород из ВРУ</b>                               |       |                  |
| O <sub>2</sub> [нм <sup>3</sup> /ч]                  | 13601 | 11911            |
| <b>Газообразный продукт</b>                          |       |                  |
| H <sub>2</sub> [нм <sup>3</sup> /ч]                  | 49874 | 50573            |
| CO <sub>2</sub> [нм <sup>3</sup> /ч]                 | 4047  | 3907             |
| CH <sub>4</sub> [нм <sup>3</sup> /ч]                 | 643   | 621              |
| CO [нм <sup>3</sup> /ч]                              | 20127 | 19427            |
| H <sub>2</sub> O [нм <sup>3</sup> /ч]                | 18965 | 18306            |
| N <sub>2</sub> [нм <sup>3</sup> /ч]                  | 278   | 268              |
| <b>Модуль</b>                                        | 1.90  | 2.00             |

\* Включен в газообразный продукт.

\*\* Включен в поток окислителя, поступающий в АТР.

Как видно из приведенной выше сравнительной таблицы, при применении электролиза входной и выходной поток из АТР уменьшаются. Таким образом, реактор АТР в соответствии со способом по настоящему изобретению имеет меньший масштаб. То же самое справедливо в отношении ВРУ.

Еще одно преимущество способа по изобретению состоит в том, что, если синтез-газ используют для производства метанола в соответствии со способом по изобретению, необходимый поток подачи в АТР может быть уменьшен, а модуль синтез-газа может быть улучшен.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения газа для синтеза метанола, включающий следующие этапы:

(а) сепарацию атмосферного воздуха на отдельный кислородсодержащий поток и отдельный азотсодержащий поток;

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

(с) частичное окисление или автотермический риформинг в автотермическом риформере по меньшей мере части углеводородного сырья с использованием по меньшей мере части кислородсодержащего потока, полученного путем сепарации атмосферного воздуха на этапе (а), и по меньшей мере части кислородсодержащего потока, полученного путем электролиза воды и/или пара на этапе (b), с получением технологического газа, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода; и

(d) введение по меньшей мере части отдельного водородсодержащего потока с этапа (b) в техноло-

гический газ с этапа (с), в котором полученная смесь водорода в отдельном водородсодержащем потоке с технологическим газом из стадии (с) образуют газ для синтеза метанола, причем указанный газ имеет модуль  $M$ , где  $M=(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$ , который находится в диапазоне от 1,9 до 2,2; и

(е) регулирование модуля  $M$  путем подбора количества водорода, смешанного с технологическим газом и/или путем добавления практически чистого  $CO_2$  к углеводородному сырью по ходу процесса перед этапом частичного окисления или автотермического риформинга и/или по ходу процесса после этапа (с).

2. Способ по п.1, который включает дополнительный этап парового риформинга в теплообменном риформере части потока углеводородного сырья, не прошедшего этап автотермического риформинга, путем косвенного теплообмена с частью или всем технологическим потоком, покидающим этап (с), который представляет собой автотермический риформинг.

3. Способ по п.1, который включает дополнительный этап парового риформинга в теплообменном риформере части указанного потока углеводородного сырья, не прошедшего этап автотермического риформинга, и/или второго исходного потока углеводородного сырья путем косвенного теплообмена со всем или частью технологического газа, покидающего этап (с) автотермического риформинга, и смешивания технологического газа, прошедшего этап теплообменного парового риформинга, с технологическим газом, прошедшим этап автотермического риформинга.

4. Способ по любому из пп.1-3, который включает дополнительный этап первичного парового риформинга потока углеводородного сырья по ходу процесса перед этапом (с).

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что углеводородное сырье содержит природный газ, метан, СПГ, нефть или их смеси либо без дополнительной очистки, либо после предварительного риформинга и/или десульфуризации.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что электроэнергию для сепарации атмосферного воздуха на этапе (а), и/или электролиза воды, и/или пара на этапе (b) получают, по меньшей мере, частично из возобновляемых источников энергии.

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что сепарацию атмосферного воздуха на этапе (а) осуществляют путем криогенной сепарации.

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что модуль  $M$  находится в диапазоне 2-2,1.

9. Способ по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что полученный газ для синтеза метанола на дополнительном этапе преобразуют в метанольный продукт.

