

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042255**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.01.27

(51) Int. Cl. **C01B 3/38** (2006.01)
C25B 1/00 (2021.01)

(21) Номер заявки
202191031

(22) Дата подачи заявки
2019.10.08

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА**

(31) **РА 2018 00726**

(32) **2018.10.15**

(33) **DK**

(43) **2021.07.07**

(86) **PCT/EP2019/077154**

(87) **WO 2020/078764 2020.04.23**

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

(72) Изобретатель:
Мортенсен Петер Мельгаард (DK)

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(56) **WO-A1-2017144403**
US-A1-2003065042
US-A1-2013345325
US-A1-2013345324

(57) Способ получения синтез-газа на основании сочетания электролиза диоксида углерода, автотермического риформинга и, при необходимости, трубчатого парового риформинга углеводородного сырья.

042255

B1

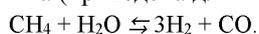
042255

B1

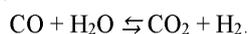
Изобретение относится к получению синтез-газа. В частности, изобретение предусматривает сочетание электролиза диоксида углерода и автотермического риформинга, и, при необходимости, дополнительно трубчатого парового риформинга и/или теплообменного риформинга углеводородного сырья при получении синтез-газа, содержащего водород и оксиды углерода, с высоким содержанием монооксида 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 установки трубчатого риформинга (которая также именуется реактором парового риформинга метана (ПРМ) и автотермического риформинга (АТР), также известного как первичный и вторичный риформинг или двухэтапный риформинг). В качестве альтернативы, для получения синтез-газа может быть использован отдельный реактор ПРМ или отдельный реактор АТР. В качестве альтернативы, теплообменный риформинг (ТОР) может быть использован в комбинации либо с АТР или ПРМ, где горячий синтез-газ из одного из этих реакторов риформинга используют в качестве нагревательного газа для обеспечения проведения реакции риформинга в ТОР.

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 включая углеводороды 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 или более 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 реактора парового риформинга обычно регулируют таким образом, что на выходе из АТР получают необходимый модуль.

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 реактора парового риформинга. 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.

Настоящее изобретение касается способа, при котором установку электролиза CO_2 используют параллельно с АТР для обеспечения получения потока CO , который используют для регулирования композиции синтез-газа из АТР, в то время как побочный продукт кислорода из установки электролиза CO_2 может быть использован в качестве совместно используемого исходного сырья в АТР, при использовании кислорода в качестве исходного сырья. Когда часть монооксида углерода, необходимого в синтез-газе, получают путем электролиза CO_2 , размер АТР может быть уменьшен, тогда как количество кислорода, которое должно поступить в АТР, например, из ВРУ, меньше, чем без электролиза CO_2 .

Таким образом, настоящее изобретение касается способа получения синтез-газа, включающего следующие этапы:

- (a) предоставление углеводородного сырья;
- (b) получение отдельного потока, содержащего монооксид углерода, и отдельного потока, содержащего кислород, путем электролиза диоксида углерода;
- (c) при необходимости, трубчатый паровой риформинг, по меньшей мере, части углеводородного сырья из этапа (a) с получением газа, прошедшего трубчатый паровой риформинг, по ходу процесса перед этапом (d);
- (d) автотермический риформинг в реакторе автотермического риформинга углеводородного сырья или, при необходимости, газа, прошедшего трубчатый паровой риформинг, с, по меньшей мере, частью потока, содержащего кислород, полученного путем электролиза диоксида углерода на этапе (b) с получением потока газа, прошедшего автотермический риформинг, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода;
- (e) введение, по меньшей мере, части отдельного потока, содержащего кислород, из этапа (b) в реактор автотермического риформинга;
- (f) введение, по меньшей мере, части отдельного потока, содержащего монооксид углерода, из этапа (b) в поток газа, прошедшего риформинг, из этапа (d) или этапа (e); и
- (g) извлечение синтез-газа.

Предпочтительно, синтез-газ, извлеченный на этапе (g), имеет соотношение H_2/CO менее 2. Следовательно, можно избежать добавления CO_2 в реактор автотермического риформинга, что позволяет уменьшить размер реактора автотермического риформинга, а также расход углеводородного сырья и кислорода.

В еще одном варианте осуществления изобретения, способ согласно изобретению включает дополнительный этап теплообменного риформинга, по меньшей мере, части углеводородного сырья из этапа (a) с получением газа, прошедшего теплообменный риформинг, с помощью, по меньшей мере, части потока газа, прошедшего автотермический риформинг, из этапа (d) в комбинации с газом, прошедшим теплообменный риформинг, в качестве источника тепла для реактора теплообменного риформинга с получением газа, прошедшего риформинг.

Поток, содержащий кислород, из этапа (b) может в некоторых случаях содержать CO_2 , H_2O , или N_2 , в зависимости от особенностей конфигурации установки для электролиза CO_2 . Таким же образом, поток, содержащий монооксид углерода, из этапа (b) может содержать CO_2 .

При некоторых применениях, кислород, полученный путем электролиза CO_2 , подаваемый в реактор автотермического риформинга на этапе (d), может дополнительно быть обогащен кислородом, полученным путем разделения воздуха в ВРУ.

Таким образом, в одном варианте осуществления изобретения, способ согласно изобретению включает дополнительный этап разделения воздуха на отдельный поток, содержащий кислород, и отдельный поток, содержащий азот, и введение, по меньшей мере, части отдельного потока, содержащего кислород, в реактор автотермического риформинга на этапе (d).

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

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

Так же, как и электролиз CO_2 , разделение воздуха может быть предпочтительно осуществлено, по меньшей мере, с помощью возобновляемых источников энергии.

Во всех вышеприведенных вариантах осуществления изобретения, часть углеводородного сырья из этапа (a) может поступать в обвод проводимого, при необходимости, трубчатого парового риформина на этапе (c), если его применяют, и подаваться в реактор автотермического риформинга на этапе (d).

Количество водорода, добавленного к газу, прошедшему риформинг, по ходу процесса после этапа (d) может быть подобрано таким образом, что при смешивании водорода с технологическим газом, полученным на этапе (этапах) риформинга, обеспечивается необходимое значение M в диапазоне 1.90-2.20 или предпочтительно в диапазоне 2-2.1.

Модуль может дополнительно регулироваться до необходимого значения путем введения практически чистого диоксида углерода по ходу процесса перед этапом (c), и/или по ходу процесса перед этапом (d) и/или по ходу процесса после этапа (d).

В одном варианте осуществления изобретения электролиз осуществляют таким образом, что общее количество отдельного потока, содержащего монооксид углерода, из этапа (b) добавляют к потоку газа, прошедшего автотермический риформинг, по ходу процесса после этапа (d), чтобы обеспечить значение модуля H_2 к CO (H_2/CO) в синтез-газе, извлеченном из этапа (f) в диапазоне 1.9-2.2, предпочтительно 2.0.

В данном варианте осуществления изобретения, некоторое количество или предпочтительно весь кислород из установки электролиза добавляют в реактор автотермического риформинга на этапе (d). Дополнительное количество кислорода из воздуходелительной установки может быть добавлено в реактор автотермического риформинга в данном варианте осуществления изобретения.

Электролиз может осуществляться с применением различных способов, известных из уровня техники, таких как твердооксидный электролиз.

Если электроэнергия для электролиза обеспечивается (по меньшей мере, частично) за счет пополняемых источников, уменьшается выброс CO_2 на единицу вырабатываемой в соответствии со способом продукции.

Способ согласно изобретению предпочтительно используют для производства метанола путем конверсии синтез-газа, извлеченного на этапе (g).

Однако способ может быть также использован для производства синтез-газа для других применений, при которых желательно увеличить концентрацию водорода в исходном газе, и при которых часть кислорода и водорода, необходимых для производства синтез-газа, эффективно получают путем электролиза.

Таким образом, в одном варианте осуществления изобретения, синтез-газ, извлеченный на этапе (f), преобразуют на дополнительном этапе в продукт синтеза Фишера-Тропша.

Пример.

Таблица ниже демонстрирует пример производственного получения синтез-газа при $H_2/CO=1.0$. Первый реактор АТР производит первый синтез-газ. Параллельно, установка электролиза CO_2 производит второй поток синтез-газа, состоящий, главным образом, из CO_2 , смешанного с CO . При объединении

второго потока синтез-газа с первым потоком синтез-газа, получают окончательный синтез-газ, имеющий более низкое соотношение H_2/CO , чем первый синтез-газ.

	АТР	Электролиз CO ₂	Объединенный продукт синтез-газа
Температура на подаче [°C]	625	850	
Температура на выходе [°C]	1050	850	
Давление на подаче [бар и.д.]	34.5	5	
Давление на выходе [бар и.д.]	33.5	5	
Значения на входе:			
N ₂ [нм ³ /ч]	0	0	
CO ₂ [нм ³ /ч]	682	1000	
CH ₄ [нм ³ /ч]	916	0	
H ₂ [нм ³ /ч]	0	0	
CO [нм ³ /ч]	0	0	
H ₂ O [нм ³ /ч]	550	0	
Подача кислорода:			
O ₂ T [°C]:	240		
O ₂ [нм ³ /ч]	571*		
N ₂ [нм ³ /ч]	10		
H ₂ O [нм ³ /ч]	5		
Значения на выходе:			
N ₂ [нм ³ /ч]	10	0	10
CO ₂ [нм ³ /ч]	453	800	1253
CH ₄ [нм ³ /ч]	9	0	9
H ₂ [нм ³ /ч]	1349	0	1349
CO [нм ³ /ч]	1135	200	1335
H ₂ O [нм ³ /ч]	1018	0	1018
O ₂ [нм ³ /ч]	0	100**	0
Total outlet [нм ³ /ч]	3974	1100	4974

* 100 нм³/ч, поступающий из электролиза CO₂.

** Отдельное выходное отверстие.

Сравнительный пример.

Для сравнения, пример ниже демонстрирует отдельный АТР для производства такого же количества синтез-газа (H₂+CO) также при соотношении H₂/CO, равном 1.0. При сравнении двух таблиц видно, что сочетание АТР и электролиза CO₂ позволяет использовать меньший реактор АТР (примером может служить более низкий общий поток из АТР), но, следовательно, также использовать меньше кислорода и дополнительно поставлять около 18% кислорода непосредственно из установки электролиза CO₂. Следовательно, необходимая подача кислорода значительно снижается.

	Отдельный АТР
Температура на подаче [°C]	625
Температура на выходе [°C]	1050
Давление на подаче [бар и.д.]	34.5
Давление на выходе [бар и.д.]	33.5
Значения на входе:	
N ₂ [нм ³ /ч]	0
CO ₂ [нм ³ /ч]	1000
CH ₄ [нм ³ /ч]	1000
H ₂ [нм ³ /ч]	0
CO [нм ³ /ч]	0
H ₂ O [нм ³ /ч]	600
Подача кислорода:	
Температура O ₂ [°C]:	240
O ₂ [нм ³ /ч]	645
N ₂ [нм ³ /ч]	13
H ₂ O [нм ³ /ч]	6
Значения на выходе:	
N ₂ [нм ³ /ч]	13
CO ₂ [нм ³ /ч]	655
CH ₄ [нм ³ /ч]	7
H ₂ [нм ³ /ч]	1346
CO [нм ³ /ч]	1338
H ₂ O [нм ³ /ч]	1247
Общее количество на выходе [нм ³ /ч]	4606

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

- Способ получения синтез-газа, включающий следующие этапы:
 - предоставление углеводородного сырья;
 - получение отдельного потока, содержащего монооксид углерода, и отдельного потока, содержащего кислород, путем электролиза диоксида углерода;
 - автотермический риформинг в реакторе автотермического риформинга углеводородного сырья или, при необходимости, газа, прошедшего трубчатый паровой риформинг, с, по меньшей мере, частью потока, содержащего кислород, полученного путем электролиза диоксида углерода на этапе (b) с получением потока газа, прошедшего автотермический риформинг, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода;
 - введение, по меньшей мере, части отдельного потока, содержащего кислород, из этапа (b) в реактор автотермического риформинга;
 - введение, по меньшей мере, части отдельного потока, содержащего монооксид углерода, из этапа (b) в поток газа, прошедшего автотермический риформинг, из этапа (d); и
 - извлечение синтез-газа.
- Способ по п.1, включающий дополнительный трубчатый паровой риформинг, по меньшей мере, части углеводородного сырья из этапа (a) с получением газа, прошедшего трубчатый паровой риформинг, по ходу процесса перед этапом (c).
- Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что соотношение H₂/CO в синтез-газе, извлеченном на этапе (f), составляет менее 2.
- Способ по любому из пп.1-3, включающий дополнительный этап теплообменного риформинга, по меньшей мере, части углеводородного сырья из этапа (a) с получением газа, прошедшего теплообменный риформинг, с помощью, по меньшей мере, части потока газа, прошедшего автотермический риформинг, из этапа (c) в комбинации с газом, прошедшим теплообменный риформинг, в качестве источника тепла для реактора теплообменного риформинга с получением газа, прошедшего риформинг.
- Способ по любому из пп.1-4, включающий дополнительный этап разделения воздуха на отдельный поток, содержащий кислород, и отдельный поток, содержащий азот, и введение, по меньшей мере,

части отдельного потока, содержащего кислород, в реактор автотермического риформинга на этапе (с).

6. Способ по п.2, отличающийся тем, что часть углеводородного сырья из этапа (а) пропускают в обход трубчатого парового риформинга и вводят в реактор автотермического риформинга на этапе (с).

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что углеводородное сырьё содержит природный газ, метан, сжиженный природный газ (СПГ), нефть или их смеси либо без дополнительной очистки, либо после предварительного и/или парового риформинга и/или десульфуризации.

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что электролиз диоксида углерода на этапе (b) осуществляют, по меньшей мере, частично с помощью возобновляемых источников энергии.

9. Способ по любому из пп.5-8, отличающийся тем, что отделение воздуха осуществляют, по меньшей мере, частично с помощью возобновляемых источников энергии.

10. Способ по любому из пп.1-9, включающий дополнительный этап введения практически чистого диоксида углерода по ходу процесса перед этапом (с), и/или по ходу процесса после этапа (с).

11. Способ по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что электролиз осуществляют таким образом, что весь отдельный поток, содержащий монооксид углерода, из этапа (b), добавляют к потоку газа, прошедшего автотермический риформинг, по ходу процесса после этапа (с), чтобы обеспечить значение модуля $M=(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$ в синтез-газе, извлеченном из этапа (е), в диапазоне 1.9-2.2, предпочтительно в диапазоне 2-2.1.

12. Способ по любому из пп.1-11, отличающийся тем, что синтез-газ, извлеченный на этапе (f), на дополнительном этапе преобразуют в метанольный продукт.

13. Способ по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что электролиз осуществляют таким образом, что весь отдельный поток, содержащий монооксид углерода, из этапа (b) добавляют к потоку газа, прошедшего автотермический риформинг, по ходу процесса после этапа (с), чтобы обеспечить значение модуля H_2 к CO (H_2/CO) в синтез-газе, извлеченном из этапа (f), в диапазоне 1.9-2.2, предпочтительно 2.0.

14. Способ по любому из пп.1-9 и 13, отличающийся тем, что синтез-газ, извлеченный на этапе (f), на дополнительном этапе преобразуют в продукт синтеза Фишера-Тропша.

