

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043534**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.05.30

(21) Номер заявки
202090367

(22) Дата подачи заявки
2018.07.20

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

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА**

(31) **РА 2017 00425; РА 2017 00522; РА 2018 00237; РА 2018 00352**

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

(33) **DK**

(43) **2020.05.21**

(86) **PCT/EP2018/069781**

(87) **WO 2019/020515 2019.01.31**

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

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

(74) Представитель:
Беяева Е.Н. (BY)

(56) **US-A1-2013345325
US-A1-2017002281
US-A1-2014323597
US-A1-2009165459
US-A1-2003065042**

(57) В изобретении представлен способ получения синтез-газа путем сочетания электролиза воды, трубчатого парового риформинга и автотермического риформинга углеводородного сырья.

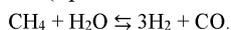
043534
B1

043534
B1

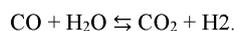
Изобретение относится к получению синтез-газа. В частности, изобретение предусматривает сочетание электролиза воды, трубчатого парового риформинга и автотермического риформинга и, при необходимости, дополнительно теплообменного риформинга углеводородного сырья при получении синтез-газа, содержащего водород 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)



Подобные реакции осуществляют и для других углеводородов. Паровому риформингу, как правило, сопутствует реакция сдвига водяного газа



Трубчатый 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 двух-этапным 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, с. 258-352, 2004.

В указанном источнике можно найти дополнительную информацию о трубчатом паровом риформинге 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.

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.

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 кислород был получен другими способами.

Было обнаружено, что при сочетании трубчатого парового риформинга, автотермического риформинга с электролизом воды и/или пара можно обеспечить уменьшение масштаба затратной ВРУ, или можно даже исключить необходимость в использовании ВРУ при получении синтез-газа.

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

- (a) предоставление углеводородного сырья;
- (b) получение отдельного водородсодержащего потока и отдельного кислородсодержащего потока путем электролиза воды и/или пара;
- (c) трубчатый паровой риформинг, по меньшей мере, части углеводородного сырья с этапа (a), с получением газа, прошедшего трубчатый паровой риформинг;
- (d) автотермический риформинг в автотермическом риформере газа, прошедшего трубчатый паровой риформинг, с использованием, по меньшей мере, части кислородсодержащего потока, полученного путем электролиза воды и/или пара на этапе (b), с получением потока газа, прошедшего автотермический риформинг, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода;
- (e) подачу, по меньшей мере, части отдельного водородсодержащего потока с этапа (b), в поток газа, прошедшего автотермический риформинг, с этапа (d); и

(f) отвод синтез-газа.

В некоторых вариантах применения в кислород, полученный путем электролиза воды, который подают в автотермический риформер на этапе (d), может быть добавлен кислород, полученный воздухоразделением в ВРУ.

Таким образом, в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения способ по настоящему изобретению включает дополнительный этап разделения воздуха на отдельный кислородосодержащий поток, и на отдельный азотсодержащий поток, и подачу, по меньшей мере, части отдельного кислородосодержащего потока в автотермический риформер на этапе (d).

Аналогично электролизу воды и/или пара, электроэнергию для воздухоразделения предпочтительно получают из возобновляемых источников энергии.

Во всех вышеупомянутых вариантах осуществления часть углеводородного сырья с этапа (a), может проходить в обход трубчатого парового риформинга на этапе (c) и подаваться в автотермический риформер на этапе (d).

Модуль может дополнительно регулироваться до необходимого значения путем подачи 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).

Количество водорода, который добавляют к газу, прошедшему риформинг, по ходу процесса после этапа (d) может быть подобрано таким образом, что при смешивании водорода с технологическим газом, полученным на этапах риформинга, обеспечивается необходимое значение M в диапазоне 1,90-2,20 или предпочтительно 2,00-2,10.

В одном из вариантов осуществления, блок электролиза эксплуатируют таким образом, чтобы весь водород, полученный в этом блоке, добавляют к газу, прошедшему риформинг, по ходу процесса после этапа (d) с обеспечением модуля полученной смеси такого водорода и технологического газа в диапазоне 1,9-2,2 или предпочтительно 2-2,1.

В соответствии с этим вариантом осуществления, на этапе (d) осуществляют добавление части кислорода или предпочтительно всего количества кислорода из блока электролиза в автотермический риформер. В соответствии с этим вариантом осуществления может осуществляться добавление в автотермический риформер дополнительного количества кислорода из установки воздухоразделения.

В целом, подходящее для трубчатого и/или теплообменного риформера углеводородное сырье, которое используют согласно настоящему изобретению, 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.

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).

Если электроэнергия для электролиза обеспечивается (по меньшей мере, частично) за счет возобновляемых источников энергии, для установки уменьшается выброс CO₂ на единицу продукции, вырабатываемой согласно способу.

Способ по изобретению предпочтительно используют для получения метанола путем преобразования синтез-газа, который отводят на этапе (f).

Тем не менее, способ по настоящему изобретению также может быть использован для получения синтез-газа, который будет применяться иным образом, когда желательно увеличить содержание водорода в исходном газе и когда часть кислорода и водорода, необходимых для получения синтез-газа, преимущественно получают путем электролиза.

Пример.

В таблице ниже приведено сравнение между обычным двухэтапным риформингом и двухэтапным риформингом в сочетании с электролизом по изобретению

Сравнительная таблица.

	2-этапный риформинг	2-этапный риформинг + электролиз
Температура на подаче в трубчатый риформер [°C]	625	625
Температура на выходе из трубчатого риформера [°C]	706	669
Давление на подаче в трубчатый риформер [кг/см ² г]	31	31
Мин. требуемая теплопроводность трубчатого риформера [Г кал/ч]	13,38	9,48
Поток на выходе из трубчатого риформера [нм ³ /ч]	67180	64770

Подача сырья в ПРМ		
H2 [нм ³ /ч]	4099	4091
CO2 [нм ³ /ч]	897	895
CH4 [нм ³ /ч]	22032	21993
CO [нм ³ /ч]	14	14
H2O [нм ³ /ч]	30313	30259
N2 [нм ³ /ч]	0	0
Температура на подаче сырья в АТР [°C]	708	669
Температура подачи окислителя в АТР [°C]	240	240
Температура на выходе из АТР [°C]	1050	1050
Давление на подаче в АТР [кг/см ² г]	29	29
Поток на выходе из АТР [нм ³ /ч]	101004	100937
Подача сырья в АТР		
H2 [нм ³ /ч]	21538	17792
CO2 [нм ³ /ч]	3598	3320
CH4 [нм ³ /ч]	17119	18235
CO [нм ³ /ч]	2226	1348
H2O [нм ³ /ч]	22698	24075
Окислитель в АТР		
H2O [нм ³ /ч]	100	108
N2 [нм ³ /ч]	212	228
O2 [нм ³ /ч]	10393	11148
Продукт электролиза		
H2 [нм ³ /ч]*	0	1493
O2 [нм ³ /ч]**	0	747
Кислород из ВРУ		
O2 [нм ³ /ч]	10393	10401
Газообразный продукт		
H2 [нм ³ /ч]	52099	52358
CO2 [нм ³ /ч]	4679	4942
CH4 [нм ³ /ч]	364	319
CO [нм ³ /ч]	17901	17642
H2O [нм ³ /ч]*	25750	26941
N2 [нм ³ /ч]*	212	2289
Модуль	2.10	2.10

* Включен в газообразный продукт.

** Включен в поток окислителя, поступающий в АТР.

Как видно из сравнительной таблицы выше, с помощью настоящего изобретения может быть значительно уменьшена необходимая нагрузка трубчатого риформера. На практике такое уменьшение нагрузки обеспечит меньшее потребление природного газа для нагрева ПРМ. Помимо более низкого потребления природного газа, этим также будет обеспечиваться дополнительное преимущество меньшей эмиссии CO₂ через дымовую трубу. Кроме того, существенно снижаются необходимые капиталовложения в трубчатый риформер.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

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

- предоставление углеводородного сырья;
- получение отдельного водородсодержащего потока и отдельного кислородсодержащего потока путем электролиза воды и/или пара;
- трубчатый паровой риформинг по меньшей мере части углеводородного сырья с этапа (а) с получением газа, прошедшего трубчатый паровой риформинг;
- автотермический риформинг в автотермическом риформере газа, прошедшего трубчатый паровой риформинг, с использованием по меньшей мере части кислородсодержащего потока, полученного путем электролиза воды и/или пара на этапе (б), с получением потока газа, прошедшего автотермический риформинг, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода;
- подачу отдельного водородсодержащего потока с этапа (б) в поток газа, прошедшего автотермический риформинг, с этапа (д) и
- отвод синтез-газа,

в котором электролиз осуществляют таким образом, что весь водород, полученный путем электролиза, добавляют к газу, прошедшему риформинг, по ходу процесса после этапа (д) с обеспечением модуля $M=(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$ в диапазоне 1,9-2,2.

2. Способ по п.1, включающий дополнительный этап разделения воздуха на отдельный кислородсодержащий поток и на отдельный азотсодержащий поток и подачу по меньшей мере части отдельного кислородсодержащего потока в автотермический риформер.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что часть углеводородного сырья с этапа (а) пропускают в обход трубчатого парового риформинга на этапе (с) и подают в автотермический риформер на этапе (д).

4. Способ по любому из пп.1-3, 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.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что электроэнергию для электролиза воды и/или пара на этапе (b), по меньшей мере, частично получают из возобновляемых источников энергии.

6. Способ по любому из пп.2-5, отличающийся тем, что электроэнергию для воздухоразделения, по меньшей мере, частично получают из возобновляемых источников энергии.

7. Способ по любому из пп.1-6, включающий дополнительный этап подачи 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).

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что синтез-газ, который отводят на этапе (f), на дополнительном этапе преобразуют в метанол.

