

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043875**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.06.30

(21) Номер заявки
202292166

(22) Дата подачи заявки
2021.02.24

(51) Int. Cl. **C01B 3/38** (2006.01)
C25B 1/04 (2021.01)
C01B 13/02 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА**

(31) **РА 2020 00259**

(32) **2020.02.28**

(33) **DK**

(43) **2022.10.20**

(86) **PCT/EP2021/054520**

(87) **WO 2021/170628 2021.09.02**

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

(72) Изобретатель:
**Чернехов Эмиль Андреас (SE), Хан
Пат А. (DK)**

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(56) **WO-A1-2019020515**
WO-A1-2019020519
US-A1-2017002281

(57) Способ получения синтез-газа путем сочетания электролиза воды, трубчатого парового риформинга и автотермического риформинга углеводородного сырья в режиме параллельного выполнения.

043875

B1

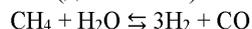
043875

B1

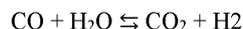
Настоящая заявка относится к получению синтез-газа. В частности, изобретением предусматривается сочетание электролиза воды, трубчатого парового риформинга и автотермического риформинга в режиме параллельного выполнения и, при необходимости, дополнительно теплообменного риформинга исходного углеводородного сырья при получении водорода и синтез-газа, содержащего оксиды углерода.

Получение синтез-газа, например, для синтеза метанола, как правило, осуществляют путем парового риформинга углеводородов.

Основная реакция парового риформинга (для метана):



Подобные реакции осуществляют и для других углеводородов. Паровой риформинг, как правило, сопровождается реакцией конверсии водяного газа:



Паровой риформинг обычно осуществляют, например, с использованием сочетания риформера трубчатого типа (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 исходного углеводородного сырья с использованием субстехиометрических количеств кислорода осуществляют паровой риформинг потока исходного водородного сырья, которое прошло частичное сгорание, в неподвижном слое катализатора парового риформинга. Из-за высоких температур паровой риформинг частично происходит в камере сгорания.

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.

ПРМ производит водород в избытке по сравнению с тем, что требуется для подходящего состава синтез-газа для производства метанола, в то время как АТР производит водород в меньших количествах.

Было обнаружено, что при сочетании парового риформинга и автотермического риформинга вместе с электролизом воды и/или пара, кислород, полученный в результате электролиза, может быть использован в АТР, и в результате можно исключить необходимость использования дорогостоящей ВРУ при получении синтез-газа.

В то же время водород от электролиза вносит свой вклад в водород, необходимый для производства метанола, что позволит добавить в процесс дополнительный диоксид углерода, в результате чего по-прежнему будет получен модуль, необходимый для синтеза метанола.

Таким образом, настоящим изобретением предоставляется способ получения синтез-газа из исходного углеводородного сырья, включающий следующие этапы:

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

(b) паровой риформинг первой части упомянутого исходного углеводородного сырья в установке парового риформинга трубчатого типа с получением газа, прошедшего паровой риформинг, и содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода;

(c) автотермический риформинг второй части упомянутого исходного углеводородного сырья в установке автотермического риформинга с использованием, по меньшей мере, части кислородсодержащего потока, полученного на упомянутом этапе (a), с получением потока газа, прошедшего автотермический риформинг, и содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода;

(d) объединение газа, прошедшего паровой риформинг, полученного на упомянутом этапе (b), с газом, прошедшим автотермический риформинг, полученным на упомянутом этапе (c) с получением потока синтез-газа;

(e) добавление, по меньшей мере, части отдельного водородсодержащего потока, полученного на этапе (a), в исходное углеводородное сырье и/или в поток газа, прошедшего паровой риформинг, полученный на этапе (b), и/или в поток газа, прошедшего автотермический риформинг, полученный на этапе (c), и/или в поток синтез-газа, полученный на этапе (d); а также

(f) отвод полученного синтез-газа.

В результате парового риформинга в газообразном продукте горения от горелок в паровом риформинге образуется CO_2 . CO_2 в газообразном продукте горения в варианте осуществления изобретения извлекают и добавляют в процесс парового риформинга.

В результате этого выбросы CO_2 в рамках способа согласно данному изобретению успешно снижаются, когда добавленный CO_2 используют в производстве метанола.

Для дальнейшего снижения выбросов CO_2 часть исходного сырья может подвергаться теплообменному риформингу в установке теплообменного риформинга, расположенной по ходу процесса перед установкой парового риформинга трубчатого типа, и/или газ, прошедший паровой риформинг, может дополнительно подвергаться теплообменному риформингу для снижения расхода топлива.

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, уменьшается выброс CO_2 на единицу продукции, вырабатываемой согласно способу.

Предпочтительно, энергию для электролиза воды и/или пара получают исключительно из возобновляемых источников.

Как уже говорилось ранее, на этапе (с) осуществляют добавление всего кислорода из установки электролиза в установку автотермического риформинга и избегают использования ВРУ для подготовки кислорода путем разделения воздуха.

Способ по изобретению предпочтительно используют для получения синтез-газа для производства метанола.

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 немного более 2 (например, 2,00-2,10).

Таким образом, когда способ в соответствии с изобретением используют для получения синтез-газа для производства метанола, количество водорода, который добавляют к исходному сырью перед ПРМ или АТР, или к газу, прошедшему риформинг по ходу процесса перед этапом (d), может быть подобрано таким образом, что при смешивании водорода с синтез-газом, полученным на этапах риформинга, и, при необходимости, с добавлением CO_2 , извлеченного из установки парового риформинга трубчатого типа, обеспечивается необходимое значение M в диапазоне 1,90-2,20 или предпочтительно 2,00-2,10.

В целом, подходящее исходное углеводородное сырье, которое используют в различных вариантах осуществления изобретения, включает природный газ, метан, СПГ, нефть или их смеси, либо без дополнительной очистки, либо прошедшие предварительный риформинг и/или десульфуризацию.

Способ по настоящему изобретению также может использоваться для получения синтез-газа, предназначенного для применения иным образом, когда желательнее увеличить содержание водорода в исходном газе, и когда водород и кислород преимущественно получают путем электролиза.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения синтез-газа из исходного углеводородного сырья, включающий следующие этапы:

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

(b) паровой риформинг первой части упомянутого исходного углеводородного сырья в установке парового риформинга трубчатого типа, с получением газа, прошедшего паровой риформинг и содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода;

(c) автотермический риформинг второй части упомянутого исходного углеводородного сырья в установке автотермического риформинга с использованием по меньшей мере части кислородсодержащего потока, полученного на упомянутом этапе (a), с получением потока газа, прошедшего автотермический риформинг и содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода;

(d) объединение газа, прошедшего паровой риформинг, полученного на упомянутом этапе (b), с газом, прошедшим автотермический риформинг, полученным на упомянутом этапе (c) с получением потока синтез-газа;

(e) добавление по меньшей мере части отдельного водородсодержащего потока, полученного на этапе (a), в исходное углеводородное сырье, и/или в поток газа, прошедшего паровой риформинг, полученный на этапе (b), и/или в поток газа, прошедшего автотермический риформинг, полученный на этапе (c), и/или в поток синтез-газа, полученный на этапе (d); а также

(f) отвод полученного синтез-газа.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что диоксид углерода в газообразном продукте горения из установки парового риформинга трубчатого типа извлекают и добавляют в процесс парового риформинга на этапе (b).

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что энергию для электролиза воды и/или пара на этапе (a) получают из возобновляемых источников.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что поток водорода добавляют к объединенному потоку газа, прошедшего паровой риформинг, и к потоку газа, прошедшего автотермический риформинг, в количестве, обеспечивающем модуль $M=(\text{H}_2-\text{CO}_2)/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ в синтез-газе, который отводят на этапе (f), в диапазоне от 1,9 до 2,2.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что модуль $M=(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$ в синтез-газе, который отводят на этапе (f), находится в диапазоне от 2 до 2,1.

6. Способ по любому из пп.1-5, включающий дополнительный этап теплообменного риформинга части исходного углеводородного сырья и/или газа, прошедшего паровой риформинг, полученного на этапе (b).

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что исходное углеводородное сырье включает природный газ, метан, СПГ, нефть или их смеси, либо без дополнительной очистки, либо прошедшие предварительный риформинг и/или десульфуризацию.

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

