

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201991389** (13) **A1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**(43) Дата публикации заявки
2019.11.29(51) Int. Cl. *C01B 3/38* (2006.01)
B01J 8/06 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2017.11.21(54) **ТРУБА ДЛЯ РИФОРМИНГА С ЗАЩИТОЙ ОТ КОРРОЗИОННОГО РАЗРУШЕНИЯ С ВНУТРЕННИМ ТЕПЛООБМЕНОМ**

(31) 16400061.4

(32) 2016.12.19

(33) EP

(86) PCT/EP2017/025341

(87) WO 2018/114049 2018.06.28

(71) Заявитель:

**Л'ЭР ЛИКИД, СОСЬЕТЕ
АНОНИМ ПУР Л'ЭТЮД Э
Л'ЭКСПЛУАТАСЬОН ДЕ ПРОСЕДЕ
ЖОРЖ КЛОД (FR)**

(72) Изобретатель:

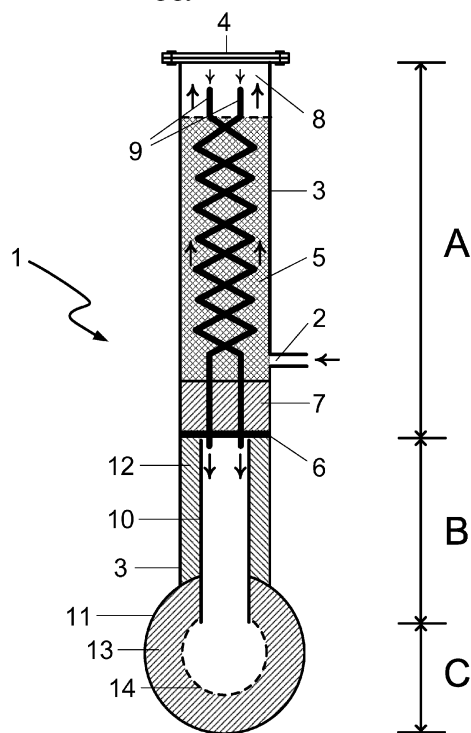
**Ульбер Дитер (DE), Дублет Себастьян,
Дель Галло Паскаль, Прост Лоран
(FR)**

(74) Представитель:

**Веселицкий М.Б., Веселицкая И.А.,
Кузенкова Н.В., Белоусов Ю.В.,
Куликов А.В., Кузнецова Е.В.,
Кузнецова Т.В., Соколов Р.А. (RU)**

(57) Предлагается труба для риформинга для получения синтез-газа посредством парового риформинга углеводородсодержащих нагнетаемых газов, где наружная кожуховая труба разделена с помощью разделительного лотка на реакционную камеру и выходную камеру, засыпанный слой твердого катализатора, активного при паровом риформинге, расположен в реакционной камере, по меньшей мере одна труба теплообменника расположена внутри реакционной камеры и внутри засыпанного слоя катализатора, входной конец которой нахо-

дится в соединении по текучей среде со слоем катализатора и выходной конец которой находится в соединении по текучей среде с выходной камерой, при этом части трубы для риформинга, контактирующие с газом, в частности по меньшей мере одна труба теплообменника, изготовлены из сплава на основе никеля и покрыты с внутренней стороны алюминиевым диффузионным слоем.



A1

201991389

201991389

A1

ТРУБА ДЛЯ РИФОРМИНГА С ЗАЩИТОЙ ОТ КОРРОЗИОННОГО РАЗРУШЕНИЯ С ВНУТРЕННИМ ТЕПЛООБМЕНОМ

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к трубе для риформинга для преобразования углеводородсодержащих исходных материалов, предпочтительно природного газа и легких жидких углеводородов, таких как лигроин, в продукт в виде синтез-газа, содержащий оксиды углерода и водород. Труба для риформинга согласно настоящему изобретению позволяет осуществлять внутренний теплообмен между нагнетаемым газом и получаемым газом, частично преобразованным в продукты в виде синтез-газа, таким образом обеспечивая преимущества касательно энергопотребления в ходе производства синтез-газа и ценных продуктов, представляющих собой водород и монооксид углерода. Указанная труба дополнительно покрыта защитным слоем от коррозионного разрушения, который эффективно предотвращает так называемое коррозионное разрушение в виде металлического запыливания.

Настоящее изобретение дополнительно относится к способу получения синтез-газа посредством парового риформинга углеводородсодержащих исходных материалов с использованием трубы для риформинга согласно настоящему изобретению и к печи для риформинга, обеспеченной трубой для риформинга согласно настоящему изобретению.

Уровень техники

Углеводороды могут вступать в каталитическую реакцию с паром с получением синтез-газа, т.е. смесей водорода (H_2) и монооксида углерода (CO). Как объясняется в издании Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 1998, электронная версия, ключевое слово «получение газа», так называемый паровой риформинг, представляет собой наиболее широко применяемый способ получения синтез-газа, который затем можно преобразовывать в дополнительные типовые химические вещества, такие как метанол или аммиак. Хотя преобразовываться могут разные углеводороды, такие, например, как лигроин, сжиженный газ или нефтезаводские газы, преобладающим является паровой риформинг с использованием природного газа, содержащего метан.

Паровой риформинг природного газа является высоко эндотермичным. Поэтому он осуществляется в печи для риформинга, где параллельно размещены многочисленные трубы для риформинга, содержащие катализатор, в которых протекает реакция парового риформинга. Наружные стенки печи для риформинга, а также ее потолок и дно отделаны или облицованы множеством слоев огнеупорного материала, который выдерживает температуры до $1200^\circ C$. Трубы для риформинга обычно зажигаются с помощью горелок,

которые установлены на верхней или нижней стороне или на боковых стенках печи для риформинга и непосредственно нагревают пространство между трубками для риформинга. Передача тепла на трубы для риформинга осуществляется посредством теплового излучения и конвективной теплопередачи от горячих дымовых газов.

После предварительного нагрева посредством теплообменников или огневых нагревателей до приблизительно 500°C , смесь углеводорода с паром поступает в трубы для риформинга после окончательного нагрева от приблизительно 500°C до 800°C и преобразовывается там в монооксид углерода и водород посредством катализатора для риформинга, широко распространенными являются катализаторы для риформинга на основе никеля. Тогда как высшие углеводороды полностью преобразовываются в монооксид углерода и водород, в случае метана типичным является частичное преобразование. Состав полученного газа определяется равновесием реакции; таким образом, полученный газ содержит не только монооксид углерода и водород, а также диоксид углерода, непреобразованный метан и водяной пар. Для оптимизации энергии или в отношении исходных материалов, содержащих высшие углеводороды, может использоваться так называемая установка предварительного риформинга для предварительного расщепления исходного материала, расположенная дальше по ходу потока относительно устройства предварительного нагрева. Затем предварительно расщепленный исходный материал нагревается до требуемой температуры на входе в трубу для риформинга в дополнительном нагревателе.

Горячий полученный газ в виде синтез-газа после выхода из печи для риформинга частично охлаждают в одном или нескольких теплообменниках. Затем частично охлажденный полученный газ в виде синтез-газа проходит через дополнительные этапы обработки, которые зависят от типа требуемого продукта или от последующего способа.

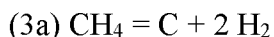
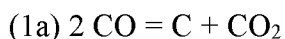
Паровой риформинг природного газа отличается своими высоко энергетическими потребностями. Поэтому в известном уровне техники уже имеются предложения, направленные на минимизацию потребностей во внешней энергии, посредством оптимизированной разработки производственного способа, например, посредством восстановления энергии. Например, Higman продемонстрировал так называемую НСТ-трубку для риформинга с внутренним теплообменом на конференции EUROGAS-90, г. Тронхейм, в июне 1990 г., также раскрытую в документе по ссылке <http://www.higman.de/gasification/papers/eurogas.pdf> (восстановленный 27.09.2011). Она предусматривает заполненную катализатором и обогреваемую снаружи трубку для риформинга, в которой нагнетаемый газ течет через слой катализатора сверху вниз. Внутри слоя катализатора находятся две скрученные в виде двойной спирали трубки

теплообменника, изготовленные из подходящего материала, через которые течет частично преобразованный газ после выхода из слоя катализатора, таким образом передавая часть своей удельной теплоты в процесс парового риформинга, протекающий посредством катализатора. Однако недостатком здесь является более высокий перепад давления из-за более длинного пути движения газа по скрученным трубкам теплообменника. Кроме того, сильнее проявляется тип коррозионного разрушения, называемый далее «металлическим запыливанием», поскольку более длинные секции трубок теплообменника подвергаются действию диапазона температур, существенного для коррозионного разрушения в виде металлического запыливания.

При высоких температурах СО и углеводороды склонны распадаться на металле и из-за этого осаждают углерод на поверхности металла. Углерод затем преобразовывается в твердую фазу и извлекает металлы, склонные к коррозионному разрушению, из их однородной твердой матрицы, таким образом приводя к точечному коррозионному разрушению и, наконец, к механическому разрушению материалов. Это приводит к высоким расходам на техническое обслуживание и может стать причиной серьезных проблем безопасности, например, из-за прорывов трубопроводов, находящихся под давлением, и приборов, и/или из-за утечки токсичного монооксида углерода.

Как обсуждалось в публикации «Metal Dusting Protective Coatings. A Literature Review», A. Agüero et al., *Oxid Met* (2011) 76:23–42, металлическое запыливание является типом коррозионного разрушения металлов и сплавов на мелкие частицы. Материалы, подверженные этому типу коррозионного воздействия, в частности, включают железо, никель, кобальт и их сплавы. Металлическое запыливание происходит при высоких температурах, составляющих приблизительно от 400 до 800°C, и в газовых атмосферах, содержащих, в частности, монооксид углерода (СО) или углеводороды. В традиционных промышленных условиях в паровом риформинге при температуре ниже 400°C, термодинамический потенциал для реакции металлического запыливания является высоким, но скорость реакции является низкой. Выше 800°C термодинамический потенциал для металлического запыливания является настолько низким, что он не происходит до какой-либо существенной степени. Следовательно, металлическое запыливание часто наблюдается в процессах парового риформинга и во всех деталях установки, в частности, деталях оборудования в секции тепловых сбросов, которые контактируют с образованным синтез-газом в описанном диапазоне температур.

Предвестником металлического запыливания является образование элементарного углерода из источников углерода, таких как СО и СН₄. Основные реакции для образования углерода из СО и метана вытекают из следующих уравнений реакции.



Термодинамический потенциал для вышеуказанных реакций, протекающих слева направо, т.е. для образования углерода, показан посредством так называемой активности углерода a_{C} , которая подсчитывается для этих трех реакций как:

$$(1b) a_{\text{C1}} = K_{\text{p1}} (p_{\text{CO}})^2 / p_{\text{CO}_2}$$

$$(2b) a_{\text{C2}} = K_{\text{p2}} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$(3b) a_{\text{C3}} = K_{\text{p3}} p_{\text{CH}_4} / (p_{\text{H}_2})^2$$

где K_{pi} представляет собой постоянную равновесия для соответствующей реакции, а p_i представляет собой парциальное давление соответствующего газа. Когда активность a_{C} больше чем 1, углерод имеет термодинамический потенциал образования посредством соответствующей реакции, хотя предел образования углерода может быть ограничен посредством кинетики реакции. Когда a_{C} меньше единицы, образование свободного углерода не происходит из-за термодинамики. Из вышеуказанных уравнений следует, что a_{C} зависит от температуры и от парциальных давлений задействованных газов. Другими словами, a_{C} зависит от температуры, от составов газа и в некоторых случаях от абсолютного давления газовой смеси.

Множество механизмов было предложено в литературе в отношении металлического запыливания материалов на основе Fe и Ni. Некоторые предполагают, что образуются промежуточные карбиды металла, которые впоследствии разделяются на углерод и металлическую пыль. Для получения более подробной информации, необходимо сослаться на литературу, например, вышеуказанную публикацию.

Возникновение металлического запыливания можно замедлить или даже предотвратить посредством нанесения покрытия, подавляющего коррозию, на поверхность сплава. Как правило, здесь используют либо диффузионные покрытия, либо слои/защитные слои, основанные на образовании тонкого, стабильного, защитного и адгезивного слоя на основе таких элементов, как алюминий, хром или кремний. В настоящее время в химической промышленности при высоких температурах алюминиевые диффузионные покрытия чаще всего используются для защиты от окисления и коррозионного разрушения. Указанные покрытия образуются, когда сплав покрывают металлом или смесью металлов при температуре, достаточно высокой для обеспечения диффузии металла(-ов) на поверхность подложки. Это создает металлургическую связь с материалом подложки и покрытие затем становится неотъемлемой составляющей материала подложки. Недостатки включают высокую

стоимость производства и уровень сложности, а также ограниченный срок существования диффузионных покрытий, например, в результате испарения защитного металла посредством испарения, в результате их абразивного истирания твердыми частицами в реагенте или потоке полученного газа или еще в результате увеличенной и более глубокой диффузии защитного металла, например, алюминия, в объем рабочей детали, подлежащей защите. Этот способ диффузии уменьшает поверхностную концентрацию защитного металла и, таким образом, больше не обеспечивается эффективная защита от коррозионного разрушения.

Описание изобретения

Соответственно, целью настоящего изобретения является предоставление трубы для риформинга, обладающей подходящими свойствами в отношении восстановления энергии посредством внутреннего теплообмена, одновременно обладая минимальной восприимчивостью к коррозионному разрушению, когда речь идет о коррозионном разрушении в виде металлического запыливания.

Эта цель достигается посредством трубы для риформинга, обладающей признаками по пункту 1 формулы изобретения. Дополнительные варианты осуществления трубы для риформинга согласно настоящему изобретению очевидны из зависимых пунктов формулы изобретения.

Труба для риформинга согласно настоящему изобретению

Труба для риформинга для преобразования углеводородсодержащих исходных материалов, предпочтительно природного газа, в продукт в виде синтез-газа, содержащий оксиды углерода и водород в условиях парового риформинга, содержащая:

(а) наружную кожуховую трубу под давлением, при этом кожуховая труба разделена на реакционную камеру и выходную камеру с помощью разделительного лотка, и при этом реакционная камера выполнена с возможностью наружного нагрева,

(b) засыпанный слой твердого катализатора, активного при паровом риформинге, расположенный в реакционной камере,

(с) вход для потока нагнетаемого газа, содержащего исходный материал, расположенный в области реакционной камеры, при этом вход для потока нагнетаемого газа находится в соединении по текучей среде с засыпанным слоем катализатора,

(d) по меньшей мере одну трубу теплообменника, расположенную внутри реакционной камеры и внутри засыпанного слоя катализатора, входной конец которой находится в соединении по текучей среде со слоем катализатора и выходной конец которой находится в соединении по текучей среде с выходной камерой, при этом поток нагнетаемого газа после попадания в реакционную камеру сначала течет через слой

катализатора, а затем течет через трубу теплообменника в противотоке и таким образом непрерывно охлаждается, и при этом труба теплообменника находится в теплообменной связи с засыпанным слоем катализатора и протекающим через него потоком нагнетаемого газа,

(е) коллекторный трубопровод для продукта в виде синтез-газа, который находится в соединении по текучей среде с выходной камерой,

отличающаяся тем, что металлические компоненты трубы для риформинга, контактирующие с газом, изготовлены из сплава на основе никеля, и при этом те поверхности, контактирующие с газом, температура которых во время работы при определенных условиях парового риформинга составляет от 650°C до 800°C, предпочтительно от 680°C до 750°C, наиболее предпочтительно от 690°C до 720°C, обеспечены алюминиевым диффузионным слоем.

Дополнительная цель настоящего изобретения заключается в предоставлении способа, с которым труба для риформинга согласно настоящему изобретению может работать таким образом, что ее защитный потенциал от коррозионного разрушения может использоваться в полной мере, а также может достигаться максимальный срок эксплуатации. Эта цель достигается с помощью способа, обладающего признаками по пункту 9 формулы изобретения. Также дополнительные варианты осуществления способа согласно настоящему изобретению являются очевидными из зависимых пунктов формулы изобретения.

Способ согласно настоящему изобретению

Способ получения синтез-газа с помощью каталитического парового риформинга углеводородсодержащих исходных материалов, предпочтительно природного газа, в условиях парового риформинга в присутствии активного при паровом риформинге твердого катализатора, включающий этапы:

(а) предоставления потока нагнетаемого газа, содержащего исходный материал, и добавления пара для риформинга, при этом соотношение S/C пар-углерод обусловлено молярным соотношением поданного количества пара для риформинга и углерода, присутствующего в исходном материале,

(b) каталитического преобразования исходного материала в условиях парового риформинга в продукты в виде синтез-газа, содержащие оксиды углерода и водород,

(с) выпуска и необязательной обработки продукта в виде синтез-газа,

отличающийся тем, что каталитическое преобразование на этапе (b) выполняется в трубе для риформинга по пункту 1 формулы изобретения при определенных условиях парового риформинга, в частности, в отношении соотношения S/C пар/углерод и

температуры для риформинга, при этом металлические компоненты трубы для риформинга, контактирующие с газом, изготовлены из сплава на основе никеля, и при этом те поверхности, контактирующие с газом, температура которых составляет от 650°C до 800°C, предпочтительно от 680°C до 750°C, наиболее предпочтительно от 690°C до 720°C, обеспечены алюминиевым диффузионным слоем.

Настоящее изобретение дополнительно относится к печи для риформинга, обеспеченной трубой для риформинга согласно настоящему изобретению.

«Соединение по текучей среде» между двумя областями трубы для риформинга следует понимать как любой тип связи, которая обеспечивает возможность протекания текучей среды, например, потока нагнетаемого газа или потока продукта в виде синтез-газа, из одной в другую из двух областей, игнорируя любые промежуточные области или компоненты.

«Теплообменную связь» следует понимать как возможность теплообмена или теплопередачи между двумя областями трубы для риформинга, при этом могут активизироваться все механизмы теплообмена или теплопередачи, такие как теплопроводность, тепловое излучение или конвективный перенос тепла.

Условия парового риформинга следует понимать как условия способа, хорошо известные специалисту в данной области техники, в частности, температуры, давления и время пребывания, как описано выше и далее в качестве примера, а также подробно рассмотрено в соответствующей литературе, и при которых осуществляется по меньшей мере частичное преобразование, но предпочтительно промышленно значимые преобразования реагентов в продукты в виде синтез-газа, такие как СО и водород.

Условия парового риформинга, как правило, определяются в отношении целевого состава продукта в виде синтез-газа. Важными параметрами являются соотношение пар/углерод (соотношение S/C), давление на входе в трубу для риформинга и температура для риформинга. Однако точную регулировку условий парового риформинга также можно выполнить таким образом, чтобы диапазоны критической температуры возникали на тех поверхностях компонента, которые обеспечены алюминиевым диффузионным слоем.

«Температуру для риформинга» следует понимать, как максимальную температуру газа, протекающего через трубу для риформинга, которая возникает в результате взаимодействия между способами переноса тепла и эндотермической реакцией риформинга. Это служит основой для подсчета равновесия для риформинга. В контексте настоящего изобретения температура для риформинга соответствует температуре газа незадолго до попадания в трубы теплообменника.

Компоненты, контактирующие с газом, и поверхности, контактирующие с газом,

следует понимать как те компоненты и поверхности, которые во время работы трубы для риформинга согласно настоящему изобретению вступают в контакт с газообразными реагентами или продуктами реакции риформинга.

Настоящее изобретение основано на заключении, что в традиционных промышленных условиях в паровом риформинге для трубы для риформинга с внутренним теплообменом поверхности металлических компонентов, контактирующие с газом, могут быть эффективно защищены от коррозионного разрушения в виде металлического запыливания посредством предоставления алюминиевого диффузионного слоя. Эта защитная мера раскрывает свою полную эффективность, когда при определенных рабочих условиях/условиях парового риформинга трубы для риформинга, в частности, в отношении соотношения S/C пар/углерод и температуры для риформинга, те поверхности металлических компонентов, контактирующие с газом, температура поверхности которых составляет от 650°C до 800°C, предпочтительно от 680°C до 750°C, наиболее предпочтительно от 690°C до 720°C, обеспечены алюминиевым диффузионным слоем.

Было обнаружено, что в традиционных промышленных условиях в паровом риформинге выше приблизительно 700°C коррозионное разрушение в виде металлического запыливания происходит только в очень незначительной степени, если вообще происходит, из-за положения равновесия задействованных реакций. Вместе с этим установлено, что в алюминиевых диффузионных слоях выше приблизительно 700°C происходит возрастающая и ускоренная диффузия алюминия в объем металлического компонента, подлежащего защите, при этом подверженность диффузии главным образом не зависит от условий парового риформинга. Это приводит к увеличению толщины алюминиевого диффузионного слоя с одновременным снижением концентрации алюминия в этом слое, таким образом ухудшая эффективность слоя в качестве защиты от коррозионного разрушения.

В отличие от этого, в традиционных промышленных условиях в паровом риформинге ниже приблизительно 700°C коррозионное разрушение в виде металлического запыливания ускоряется из-за положения равновесия задействованных реакций, а также происходит достаточно быстро в отношении кинетики реакции, что приводит к значительному разрушению материала на протяжении промышленно значимых сроков эксплуатации. Однако диффузия алюминия в объем расположенного ниже металлического компонента, подлежащего защите, и, таким образом, потеря алюминия из защитного слоя, является достаточно медленной для промышленно значимых сроков эксплуатации в отношении алюминиевого диффузионного слоя, имеющего достаточную концентрацию алюминия, и компонент с таким слоем достигают

до того, как произойдет значительное коррозионное разрушение, требующее замены компонента.

Предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения

Предпочтительно, чтобы в трубе для риформинга согласно настоящему изобретению те области внутренней стенки по меньшей мере одной трубы теплообменника, температура поверхности которых составляет от 650°C до 800°C, предпочтительно от 680°C до 750°C, наиболее предпочтительно от 690°C до 720°C, были обеспечены алюминиевым диффузионным слоем. Результатом постепенного охлаждения потока газа по мере того, как он протекает через трубу теплообменника из-за непрямого теплообмена с потоком нагнетаемого газа, протекающим через засыпанный слой катализатора, является то, что описанные диапазоны температур возникают, в частности, на внутренней стенке трубы теплообменника, так что предоставление здесь защитного слоя от коррозионного разрушения является особенно целесообразным.

Дополнительный вариант осуществления трубы для риформинга согласно настоящему изобретению отличается тем, что внутренняя стенка по меньшей мере одной трубы теплообменника полностью обеспечена алюминиевым диффузионным слоем. Действительно, как описано выше, области внутренней стенки трубы теплообменника, имеющие температуру, превышающую описанные диапазоны температур, подвергаются сравнительно быстрой потере алюминия посредством диффузии в металлический субстрат. Однако в отношении коррозионного разрушения в виде металлического запаливания это является безвредным, поскольку указанное коррозионное разрушение происходит только на небольшом участке, если вообще происходит, при температурах, превышающих описанные диапазоны температур. В дополнение, стоимость производства и уровень сложности для такого теплообменника, который внутри полностью обеспечен алюминиевым диффузионным слоем, являются низкими, поскольку нет необходимости сначала определять, какие области внутренней стенки трубы теплообменника необходимо обеспечивать алюминиевым диффузионным слоем, а для каких областей наоборот в этом нет необходимости. Кроме того, достигается более высокая гибкость использования трубы теплообменника, поскольку изменение условий риформинга может изменить положение диапазонов критической температуры внутренней стенки трубы теплообменника.

В дополнительном аспекте настоящего изобретения те поверхности металлических компонентов трубы для риформинга, контактирующие с газом, температуры поверхности которых во время работы при определенных условиях парового риформинга составляют от 800°C до 400°C, предпочтительно от 750°C до 400°C, наиболее предпочтительно от 720°C до 400°C, также обеспечены алюминиевым диффузионным слоем. Ниже

приблизительно 400°C кинетика задействованных реакций является достаточно медленной, так что коррозионное разрушение в виде металлического запыливания по сути больше не играет никакой роли в отношении промышленно значимых сроков эксплуатации и, следовательно, исключается необходимость в мерах по защите от коррозионного разрушения.

В трубе для риформинга согласно настоящему изобретению по меньшей мере одна труба теплообменника предпочтительно состоит из сплава на основе никеля. Для этих сплавов характерны хорошая устойчивость к коррозионному разрушению и/или стойкость к действию высоких температур (крипоустойчивость). В дополнение, труба для риформинга согласно настоящему изобретению предпочтительно обеспечена внутри и снаружи алюминиевым диффузионным слоем. Такая мера лишь незначительно увеличивает стоимость производства и уровень сложности, однако предусматривает дополнительную защиту, когда в нестандартных режимах работы трубы для риформинга, например, во время включения, выключения или простоев, на наружной стенке трубы теплообменника также возникают температуры, критические для коррозионного разрушения в виде металлического запыливания.

Особенно предпочтительно, когда в трубе для риформинга согласно настоящему изобретению на внутреннюю стенку по меньшей мере одной трубы теплообменника наносят достаточное количество алюминия с таким расчетом, чтобы концентрация алюминия в диффузионном слое составляла по меньшей мере 20 вес.%, особенно предпочтительно по меньшей мере 30 вес.%. Исследования материала показали, что достаточную стойкость к коррозионному разрушению рабочих деталей, обеспеченную с помощью алюминиевого диффузионного слоя свыше 8000 рабочих часов в условиях парового риформинга, получают при соблюдении этих концентраций алюминия.

Альтернативно или в дополнение, как предпочтительно исходя из стандартных размеров используемых труб теплообменника, достаточное количество алюминия наносят, чтобы гарантировать, что концентрация алюминия в сплаве, исходя из объема металла покрытой трубы теплообменника, составляет по меньшей мере 4 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 5 вес.%. Достаточную стойкость к коррозионному разрушению рабочих деталей, обеспеченную с помощью алюминиевого диффузионного слоя свыше 8000 рабочих часов в условиях парового риформинга, также получают с этим критерием, как было показано с помощью исследований материала.

Особенно предпочтительно, когда труба для риформинга согласно настоящему изобретению обеспечена спирально закрученной трубой теплообменника, и предпочтительно присутствуют две трубы теплообменника, которые расположены в

засыпанном слое катализатора в форме двойной спирали. Этот вариант осуществления трубы для риформинга отображает подходящий компромисс между стоимостью прибора и уровнем сложности, а также подходящие свойства теплопередачи.

В конкретном варианте осуществления способа согласно настоящему изобретению для его осуществления используется по меньшей мере одна труба теплообменника, где те области внутренней стенки, температура поверхности которых составляет от 650°C до 800°C , предпочтительно от 680°C до 750°C , наиболее предпочтительно от 690°C до 720°C , обеспечены алюминиевым диффузионным слоем. Результатом постепенного охлаждения потока газа по мере того, как он протекает через трубу теплообменника из-за непрямого теплообмена с потоком нагнетаемого газа, протекающим через засыпанный слой катализатора, является то, что описанные диапазоны температур возникают, в частности, на внутренней стенке трубы теплообменника, так что предоставление здесь защитного слоя от коррозионного разрушения является особенно целесообразным.

Предпочтительно, когда во время осуществления способа согласно настоящему изобретению те поверхности металлических компонентов трубы для риформинга, контактирующие с газом, температуры поверхности которых во время работы при определенных условиях парового риформинга составляют от 800°C до 400°C , предпочтительно от 750°C до приблизительно 400°C , наиболее предпочтительно от 720°C до приблизительно 400°C , также обеспечены алюминиевым диффузионным слоем. Ниже приблизительно 400°C кинетика задействованных реакций является достаточно медленной, так что коррозионное разрушение в виде металлического запыливания по сути больше не играет никакой роли в отношении промышленно значимых сроков эксплуатации и, следовательно, исключается необходимость в мерах по защите от коррозионного разрушения.

В конкретном варианте осуществления способа согласно настоящему изобретению внутренняя стенка по меньшей мере одной трубы теплообменника полностью обеспечена алюминиевым диффузионным слоем. Действительно, как описано выше, области внутренней стенки трубы теплообменника, имеющие температуру, превышающую описанные диапазоны температур, подвергаются сравнительно быстрой потере алюминия посредством диффузии в металлический субстрат. Однако в отношении коррозионного разрушения в виде металлического запыливания это является безвредным, поскольку указанное коррозионное разрушение происходит только на небольшом участке, если вообще происходит, при температурах, превышающих описанные диапазоны температур. В дополнение, стоимость производства и уровень сложности для такого теплообменника, который внутри полностью обеспечен алюминиевым диффузионным слоем, являются

низкими, поскольку нет необходимости сначала определять, какие области внутренней стенки трубы теплообменника необходимо обеспечивать алюминиевым диффузионным слоем, а для каких областей наоборот в этом нет необходимости. Кроме того, достигается более высокая гибкость использования трубы теплообменника, поскольку изменение условий риформинга может изменить положение диапазонов критической температуры внутренней стенки трубы теплообменника.

Настоящее изобретение также относится к печи для риформинга, содержащей облицованные огнеупорным материалом или отделанные огнеупорным материалом стенки, потолок и дно, а также образованное таким образом внутреннее пространство, отличающаяся тем, что по меньшей мере одна труба для риформинга по пп. 1-8 формулы изобретения и по меньшей мере одна горелка для нагрева трубы для риформинга расположены во внутреннем пространстве или вспомогательном пространстве, которое находится в соединении по текучей среде с внутренним пространством относительно дымовых газов от горелки.

В конкретном варианте осуществления печи для риформинга согласно настоящему изобретению по меньшей мере одна труба для риформинга свободно подвешена или свободно стоит во внутреннем пространстве, при этом часть кожуховой трубы, содержащая реакционную камеру, расположена во внутреннем пространстве, а часть кожуховой трубы, содержащая выходную камеру, по меньшей мере частично проходит через потолок или дно. «Свободно подвешена или свободно стоит» в этом контексте следует понимать так, что только один конец установки риформинга, содержащей выходную камеру, находится в механическом контакте с потолком или дном печи для риформинга.

Это является особенно благоприятным, поскольку в этом случае предотвращаются термомеханические нагрузки между входом для потока нагнетаемого газа и выходом для потока продукта в виде синтез-газа, возникающие из-за значительных разниц температуры в трубах для риформинга, известных из предшествующего уровня техники. В случае последних применяются дорогостоящие и сложные меры, например, использование компенсаторов напряжения (так называемых гибких проводников) или использование контрольных кабелей для компенсации напряжений и их отрицательных воздействий, например, деформации трубы для риформинга. В этом больше нет необходимости при свободно подвешенном или свободно стоящем размещении трубы для риформинга.

В дополнительном предпочтительном варианте осуществления печи для риформинга согласно настоящему изобретению во внутреннем пространстве расположено множество труб для риформинга и горелок, так что продольные оси создаваемых

посредством горелок факелов пламени ориентированы параллельно продольным осям труб для риформинга. Это позволяет обеспечить равномерный нагрев горелкой труб для риформинга, расположенных вокруг нее. Кроме этого, параллельные оси факелов пламени подают излучаемое тепло к трубам для риформинга на большее расстояние и предотвращается локальный перегрев снаружи труб для риформинга.

Иллюстративный вариант осуществления

Усовершенствования, преимущества и возможные виды применения настоящего изобретения станут понятны из следующего описания иллюстративных вариантов осуществления и графических материалов. Все описанные и/или изображенные признаки по отдельности или в любом желаемом сочетании составляют предмет изобретения, независимо от их сочетания в формуле изобретения и независимо от того, как указанные пункты ссылаются друг на друга.

На единственной фигуре, фиг. 1, показана труба для риформинга согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения.

Труба для риформинга согласно настоящему изобретению, изображенная на фиг. 1, разделена на секции А (реакционная камера), В (выходная камера) и С (коллекторный трубопровод).

Через входной трубопровод 2 десульфурированный природный газ вместе с паром для риформинга поступает в реакционную камеру А, расположенную в верхней части поверхностной трубы 3. Кожуховая труба состоит из никель-хромистой стали, например, типа G-X45NiCrNbTi3525. Температура на входе нагнетаемого газа составляет 600°C, объемная скорость, исходя из объема катализатора, как правило, составляет от 4000 до 5000 $\text{нм}^3/(\text{м}^3/\text{ч})$.

В настоящем иллюстративном варианте осуществления труба для риформинга расположена вертикально, при этом открытый конец кожуховой трубы 3 находится в верхнем положении и нагревается снаружи с помощью горелок (не показаны на фиг. 1). При работе трубы для риформинга открытый конец кожуховой трубы герметично закрыт уплотнительным устройством 4, например, крышкой с фланцем, которую можно открыть с целью осмотра и засыпания и высыпания катализатора.

После попадания в кожуховую трубу, природный газ и пар для риформинга проникают в слой 5 катализатора, образованный из частиц твердого катализатора для риформинга на основе никеля. Исходные материалы затем текут вверх через слой катализатора, как обозначено стрелками-указателями направления потока. Слой катализатора фиксируется в кожуховой трубе с помощью разделительного лотка 6. Между разделительным лотком и засыпанным слоем катализатора расположен засыпанный слой

инертных тел 7 в качестве опоры для катализатора.

Эндотермическая реакция парового риформинга происходит поверх катализатора для риформинга. После выхода из слоя катализатора, частично преобразованный природный газ, содержащий не только оксиды углерода и водород, но и непреобразованный метан, поступает в открытое пространство 8, расположенное в герметичном конце 4 трубы кожуховой трубы. Частично преобразованный поток нагнетаемого газа затем поступает во входной конец скрученной трубы 9 теплообменника, расположенной внутри насыпанного слоя катализатора. Поток газа, проходящий по трубам 9 теплообменника, передает в противотоке часть своего теплосодержания засыпанному слою катализатора и нагнетаемому потоку газа, текущему сквозь указанный слой. Трубы теплообменника изготовлены из сплавов на основе никеля, обладающих хорошей устойчивостью к коррозионному разрушению в виде металлического запыливания, например, сплав 601, 602 СА, 617, 690, 692, 693, HR 160, HR 214, или так называемых многослойных материалов, где трубы покрыты сплавами олово-никель или алюминий-никель. В дополнение, внутренние стороны и предпочтительно также наружные стороны труб теплообменника покрыты алюминиевым диффузионным слоем в качестве защитного слоя от коррозионного разрушения.

После протекания через трубы теплообменника, продукт в виде синтез-газа попадает в выходную камеру В. Для этой цели выходные концы обеих труб 9 теплообменника проходят через разделительный лоток 6 и, таким образом, закреплены. Затем их выходные концы открываются во внутреннюю трубу 10, которая обеспечивает связь между трубами 9 теплообменника и коллекторным трубопроводом 11. Подобным образом, внутренняя труба изготовлена из одного из вышеуказанных металлических материалов конструкции и ее внутренняя стенка и предпочтительно также ее наружная стенка покрыты алюминиевым диффузионным слоем в качестве защитного слоя от коррозионного разрушения. Газопроницаемый изоляционный материал 12 прикреплен между наружной стенкой внутренней трубы и внутренней стенкой кожуховой трубы.

Внутренняя труба 10 соединена с коллекторным трубопроводом 11 (секция С), который внутри обеспечен изоляционным материалом 13 и/или покрытием 14, устойчивым к коррозионному разрушению, например, керамическим. Поток продукта в виде синтез-газа выпускается из трубы 1 для риформинга через коллекторный трубопровод и направляется на дополнительную обработку. В зависимости от предполагаемого использования продукта в виде синтез-газа, она может предусматривать преобразование монооксида углерода, процесс очистки газа для удаления диоксида углерода, адсорбцию с перепадом давления для удаления водорода и дополнительные

этапы обработки.

Числовой пример (изобретение)

Трубу для риформинга согласно настоящему изобретению эксплуатируют в условиях парового риформинга свыше рабочего времени, составляющего 8000 рабочих часов. Температура для риформинга составляла 820°C, соотношение S/C составляло 3,6, давление на входе в трубу для риформинга составляло 33 бар абсолютного давления. Труба для риформинга была обеспечена двумя спирально закрученными трубами теплообменника, изготовленными из сплава на основе никеля и обеспеченными на их внутренних стенках алюминиевым диффузионным слоем.

По окончании процесса риформинга одна из труб теплообменника была демонтирована и образцы материала ее внутренней стенки были изъяты на разных продольных участках. Благодаря установленному профилю температуры, соответствующие продольные координаты соответствуют разным установившимся температурам.

Изъятые образцы были подвергнуты металлографическому анализу в отношении морфологии их поверхности и с помощью результатов измерений в ходе энергодисперсионного микроанализа на растровом электронном микроскопе (SEM/EDS) для определения толщины и состава алюминиевого диффузионного слоя. Ни один из изъятых образцов не проявил ни одного признака коррозионного разрушения в виде металлического запыливания. В частности, в защитном слое не наблюдалось ни точечного коррозионного разрушения, ни наружных признаков трещин.

Таблица 1 обобщает измеренные таким образом варианты толщины и среднюю величину содержания алюминия в защитном слое. Из таблицы видно, что свыше 673°C и, в частности, свыше 818°C в определенных рабочих условиях наблюдается значительное увеличение толщины алюминиевого диффузионного слоя наряду с одновременным уменьшением средней величины содержания алюминия в этом слое.

Таблица 1. Толщина слоя и средняя величина содержания алюминия в защитном слое для образцов с разных участков внутренней стороны трубы теплообменника по истечении 8000 рабочих часов в условиях парового риформинга

Температура °C	Толщина слоя мкм	Средняя величина содержания Al вс. %
627	143	34
650	149	
673	149	
696	174	
725	170	
740	177	
818	254	21

Два образца, полученные при 627°C и 818°C, проанализированы более подробно в отношении их горизонтальной слоистой структуры. Таблица 2 обобщает полученную таким образом величину локального содержания алюминия в зависимости от расстояния от поверхности (глубины).

Разумеется, очевидно, что более высокая температура поверхности приводит к расширению/увеличению толщины алюминиевого диффузионного слоя и содержание алюминия уменьшается на глубине свыше первых 100 мкм. Одно исключение составляет содержание Al, измеренное непосредственно у поверхности.

Таблица 2. Локальное содержание алюминия в зависимости от расстояния от поверхности вовнутрь рабочей детали (глубины) для образцов, полученных при 627°C и 818°C

	Образец при T = 627°C	Образец при T = 818°C
Глубина мкм	Локальное содержание Al вес. %	Локальное содержание Al вес. %
0	25	37
25	35	24
50	37	23
75	35	22
100	34	20
125	20	20
150	4	19
175	0	17
200	0	4
225	0	6
250	0	3
Среднее значение	34	21

Таблица 3 обобщает посчитанные температуры реакции Будуара при эксплуатации установки для парового риформинга с разными соотношениями S/C и температурами для риформинга. Температура реакции Будуара определена в качестве температуры, при которой активность согласно уравнению (2a) равна единице.

Из таблицы 3 очевидно, что температура реакции Будуара уменьшается с возрастанием соотношения S/C и уменьшением температуры для риформинга. Свыше соответствующей температуры реакции Будуара, т.е. при активности согласно уравнению (2a), составляющей меньше единицы, коррозионное разрушение в виде металлического запыливания не происходит в какой-либо значительной степени, поскольку больше не присутствует его термодинамический потенциал.

Таблица 3. Температура реакции Будуара при эксплуатации установки для парового риформинга с разными соотношениями S/C и температурами для риформинга

	S/C	Температура для риформинга °C	Температура реакции Будуара °C
Случай 1	3,1	900	783
Случай 2	3,3	870	763
Случай 3	3,5	840	742
Случай 4	3,8	810	718
Случай 5	4,1	780	693

Сравнительный пример

Трубу для риформинга эксплуатировали при тех же условиях парового риформинга свыше рабочего времени, составляющего 8000 рабочих часов, как и в численном примере согласно настоящему изобретению. Труба для риформинга была обеспечена двумя спирально закрученными трубами теплообменника без алюминиевого диффузионного слоя.

По окончании процесса риформинга одна из труб теплообменника была демонтирована и образцы материала ее внутренней стенки были изъяты на разных продольных отрезках, которые благодаря установленному профилю температуры соответствуют разным установившимся температурам. Таким образом, изъятые образцы соответствовали температурам, указанным ниже, при этом соответствующая сопровождающая активность реакции Будуара согласно уравнению (2b) указывалась в скобках:

623°C (9,8), 644°C (5,8), 663°C (3,7), 685°C (2,2), 696°C (1,7), 706°C (1,3)

Эти образцы также были проанализированы в отношении морфологии их поверхности. Разумеется, во всех образцах были очевидны признаки коррозионного разрушения, а также подверженность уменьшению коррозионного разрушения с возрастанием температуры наряду с активностью реакции Будуара, которая попутно снижалась. Образец, соответствующий 623°C, показал очень сильное коррозионное разрушение, при этом образец, соответствующий 706°C, наоборот испытывал только незначительное коррозионное разрушение.

Даже при более высоких температурах, при которых активность реакции Будуара падает ниже 1, больше не следует ожидать значительного коррозионного разрушения в виде металлического запыливания.

Промышленная применимость

Настоящее изобретение предлагает трубу для риформинга, позволяющую осуществлять внутренний теплообмен между нагнетаемым газом и получаемым газом, частично преобразованным в продукты в виде синтез-газа, таким образом обеспечивая

преимущества, связанные с энергопотреблением в ходе использования трубы для риформинга. Предоставление согласно настоящему изобретению трубы для риформинга с алюминиевым диффузионным слоем в качестве защитного слоя от коррозионного разрушения, позволяет эффективно препятствовать коррозионному разрушению в виде металлического запыливания, когда, в частности, соответственно обеспечены металлические компоненты и области трубы для риформинга, температура поверхности которых находится в описанных критических диапазонах. Это приводит к возможно более длительному времени работы трубы для риформинга и, таким образом, к экономическим преимуществам. Также исключается необходимость в защите от коррозионного разрушения областей трубы для риформинга, температура поверхности которых превышает описанные критические диапазоны, таким образом, обеспечивая снижение затрат в отношении дорогостоящей и трудоемкой обработки материала.

Перечень ссылочных позиций

- [1] Труба для риформинга
- [2] Входной трубопровод
- [3] Кожуховая труба
- [4] Уплотнительное устройство
- [5] Засыпанный слой катализатора
- [6] Разделительный лоток
- [7] Засыпанный слой инертных тел
- [8] Открытое пространство
- [9] Трубы теплообменника
- [10] Внутренняя труба
- [11] Коллекторный трубопровод
- [12] Изоляционный слой
- [13] Изоляционный слой
- [14] Покрытие
- [A] Реакционная камера
- [B] Выходная камера
- [C] Коллекторный трубопровод

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Труба для риформинга для преобразования углеводородсодержащих исходных материалов, предпочтительно природного газа, в продукт в виде синтез-газа, содержащий оксиды углерода и водород, в условиях парового риформинга, содержащая:

(a) наружную кожуховую трубу под давлением, при этом кожуховая труба разделена на реакционную камеру и выходную камеру с помощью разделительного лотка, и при этом реакционная камера выполнена с возможностью наружного нагрева,

(b) засыпанный слой твердого катализатора, активного при паровом риформинге, расположенный в реакционной камере,

(c) вход для потока нагнетаемого газа, содержащего исходный материал, расположенный в области реакционной камеры, при этом вход для потока нагнетаемого газа находится в соединении по текучей среде с засыпанным слоем катализатора,

(d) по меньшей мере одну трубу теплообменника, расположенную внутри реакционной камеры и внутри засыпанного слоя катализатора, входной конец которой находится в соединении по текучей среде со слоем катализатора и выходной конец которой находится в соединении по текучей среде с выходной камерой, при этом поток нагнетаемого газа после попадания в реакционную камеру сначала течет через слой катализатора, а затем течет через трубу теплообменника в противотоке и таким образом непрерывно охлаждается, и при этом труба теплообменника находится в теплообменной связи с засыпанным слоем катализатора и протекающим через него потоком нагнетаемого газа,

(e) коллекторный трубопровод для продукта в виде синтез-газа, который находится в соединении по текучей среде с выходной камерой,

отличающаяся тем, что металлические компоненты трубы для риформинга, контактирующие с газом, изготовлены из сплава на основе никеля, и при этом те поверхности, контактирующие с газом, температура которых во время работы при определенных условиях парового риформинга составляет от 650°C до 800°C, предпочтительно от 680°C до 750°C, наиболее предпочтительно от 690°C до 720°C, обеспечены алюминиевым диффузионным слоем.

2. Труба для риформинга по п. 1, отличающаяся тем, что те области внутренней стенки по меньшей мере одной трубы теплообменника, температура поверхности которых составляет от 650°C до 800°C, предпочтительно от 680°C до 750°C, наиболее предпочтительно от 690°C до 720°C, обеспечены алюминиевым диффузионным слоем.

3. Труба для риформинга по п. 1 или п. 2, отличающаяся тем, что внутренняя стенка по меньшей мере одной трубы теплообменника полностью обеспечена

алюминиевым диффузионным слоем.

4. Труба для риформинга по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что те поверхности металлических компонентов трубы для риформинга, контактирующих с газом, температуры поверхности которых во время работы при определенных условиях парового риформинга составляют от 800°C до 400°C, предпочтительно от 750°C до приблизительно 400°C, наиболее предпочтительно от 720°C до приблизительно 400°C, также обеспечены алюминиевым диффузионным слоем.

5. Труба для риформинга по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что по меньшей мере одна труба теплообменника изготовлена из сплава на основе никеля и обеспечена внутри и снаружи алюминиевым диффузионным слоем.

6. Труба для риформинга по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что на внутреннюю стенку по меньшей мере одной трубы теплообменника нанесено достаточное количество алюминия с таким расчетом, чтобы концентрация алюминия в диффузионном слое составляла по меньшей мере 20 вес.%, особенно предпочтительно по меньшей мере 30 вес.%.

7. Труба для риформинга по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что по меньшей мере одна труба теплообменника спирально закручена вдоль по меньшей мере части своей длины.

8. Труба для риформинга по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что по меньшей мере две трубы теплообменника расположены внутри засыпанного слоя катализатора.

9. Способ получения синтез-газа с помощью каталитического парового риформинга углеводородсодержащих исходных материалов, предпочтительно природного газа, в условиях парового риформинга в присутствии активного при паровом риформинге твердого катализатора, включающий этапы:

(a) предоставления потока нагнетаемого газа, содержащего исходный материал, и добавления пара для риформинга, при этом соотношение S/C пар-углерод обусловлено молярным соотношением поданного количества пара для риформинга и углерода, присутствующего в исходном материале,

(b) каталитического преобразования исходного материала в условиях парового риформинга в продукты в виде синтез-газа, содержащие оксиды углерода и водород,

(c) выпуска и необязательной обработки продукта в виде синтез-газа,

отличающийся тем, что каталитическое преобразование на этапе (b) выполняют в трубе для риформинга по п. 1 при определенных условиях парового риформинга, в частности, в отношении соотношения S/C пар/углерод и температуры для риформинга,

при этом металлические компоненты трубы для риформинга, контактирующие с газом, изготовлены из сплава на основе никеля, и при этом те поверхности, контактирующие с газом, температура которых во время работы составляет от 650°C до 800°C, предпочтительно от 680°C до 750°C, наиболее предпочтительно от 690°C до 720°C, обеспечены алюминиевым диффузионным слоем.

10. Способ по п. 9, отличающийся тем, что те области внутренней стенки по меньшей мере одной трубы теплообменника, температура поверхности которых составляет от 650°C до 800°C, предпочтительно от 680°C до 750°C, наиболее предпочтительно от 690°C до 720°C, обеспечены алюминиевым диффузионным слоем.

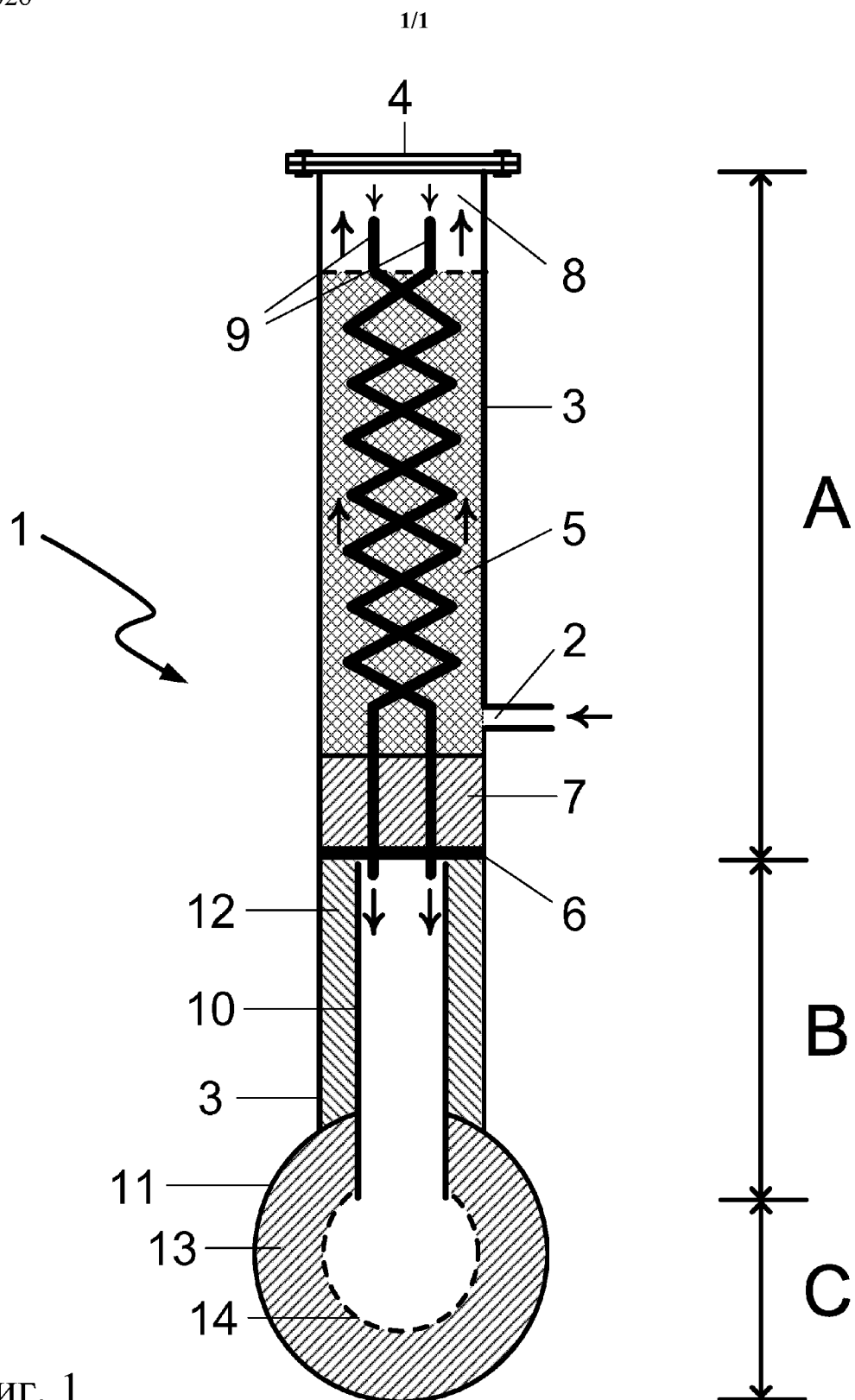
11. Способ по п. 9 или п. 10, отличающийся тем, что те поверхности металлических компонентов трубы для риформинга, контактирующие с газом, температуры поверхности которых во время работы при определенных условиях парового риформинга составляют от 800°C до 400°C, предпочтительно от 750°C до приблизительно 400°C, наиболее предпочтительно от 720°C до приблизительно 400°C, также обеспечены алюминиевым диффузионным слоем.

12. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что внутренняя стенка по меньшей мере одной трубы теплообменника полностью обеспечена алюминиевым диффузионным слоем.

13. Печь для риформинга, содержащая облицованные огнеупорным материалом или отделанные огнеупорным материалом стенки, потолок и дно, а также образованное таким образом внутреннее пространство, отличающаяся тем, что по меньшей мере одна труба для риформинга по пп. 1—8 и по меньшей мере одна горелка для нагрева трубы для риформинга расположены во внутреннем пространстве или вспомогательном пространстве, которое находится в соединении по текучей среде с внутренним пространством относительно дымовых газов от горелки.

14. Печь для риформинга по п. 13, отличающаяся тем, что по меньшей мере одна труба для риформинга свободно подвешена или свободно стоит во внутреннем пространстве, при этом часть кожуховой трубы, содержащая реакционную камеру, расположена во внутреннем пространстве, а часть кожуховой трубы, содержащая выходную камеру, по меньшей мере частично проходит через потолок или дно.

15. Печь для риформинга по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что множество труб для риформинга и горелок расположено во внутреннем пространстве, так что продольные оси создаваемых посредством горелок факелов пламени ориентированы параллельно продольным осям труб для риформинга.



Фиг. 1