

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035229**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.05.19

(51) Int. Cl. **C01B 3/38 (2006.01)**

(21) Номер заявки
201990055

(22) Дата подачи заявки
2017.06.27

(54) ЗАЩИЩЕННАЯ ОТ КОРРОЗИИ ТРУБКА ДЛЯ РИФОРМИНГА С ВНУТРЕННИМ ТЕПЛООБМЕНОМ

(31) **16400025.9**

(32) **2016.07.07**

(33) **EP**

(43) **2019.05.31**

(86) **PCT/EP2017/025180**

(87) **WO 2018/007021 2018.01.11**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**Л'ЭР ЛИКВИД, СОСЬЕТЕ АНОНИМ
ПУР Л'ЭТЮД И ЛЕКСПЛОТАСЙОН
ДЕ ПРОСИД ЖОРЖ КЛОД (FR)**

(72) Изобретатель:
**Хасслер Натанель, Косия Антонио
(DE)**

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

(56) **WO-A1-2013068416
US-A-3442618**

**HIGMAN C. ED. - BRENDENG E. ET AL.:
"Synthesis gas processes for synfuels production",
EUROGAS '90: PROCEEDINGS, TAPIR PUBL, 28
May 1990 (1990-05-28), pages 1-10, XP002635271,
ISBN: 978-82-519-1031-6, [retrieved on 1990-06-01],
cited in the application, 5.2 HCT Reforming, figure 6
DE-A1-3806536**

**AGÄ 1/4 ERO A. ET AL.: "Metal
Dusting Protective Coatings. A Literature Review",
OXIDATION OF METALS, KLUWER ACADEMIC
PUBLISHERS-PLENUM PUBLISHERS, NE, vol.
76, no. 1-2, 20 March 2011 (2011-03-20), pages 23-42,
XP019926006, ISSN: 1573-4889, DOI: 10.1007/
S11085-011-9248-4, cited in the application, abstract,
Coatings; page 33-39**

(57) В изобретении предложена трубка для риформинга для получения синтез-газа посредством парового риформинга углеводородсодержащих поступающих газов, где наружный трубчатый корпус разделен посредством разделительного лотка на реакционную камеру и выходную камеру, засыпанный слой твердого катализатора, активного при паровом риформинге, расположен в реакционной камере, по меньшей мере одна теплообменная трубка расположена внутри реакционной камеры и внутри засыпанного слоя катализатора, причем ее входной конец имеет связь по текучей среде с засыпанным слоем катализатора и ее выходной конец находится в связи по текучей среде с выходной камерой, выходной конец теплообменной трубки проходит сквозь разделительный лоток и открывается в защищенную от коррозии внутреннюю трубку, которая расположена внутри трубчатого корпуса и находится в связи по текучей среде с коллекторным трубопроводом для продукта в виде синтез-газа, газопроницаемый теплоизолирующий слой расположен между внутренней стенкой трубчатого корпуса и внешней стенкой внутренней трубки.

B1**035229****035229****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к трубке для риформинга для конверсии углеводородсодержащих исходных материалов, предпочтительно природного газа, и легких жидких углеводородов, таких как лигроин, в продукт в виде синтез-газа, содержащий оксиды углерода и водород. Трубка для риформинга согласно настоящему изобретению позволяет осуществлять внутренний теплообмен между поступающим газом и получаемым газом, частично конвертированным в продукты в виде синтез-газа, таким образом обеспечивая преимущества, связанные с энергопотреблением в ходе производства синтез-газа и ценных продуктов, представляющих собой водород и монооксид углерода. Настоящее изобретение также относится к способу получения синтез-газа посредством парового риформинга углеводородсодержащих исходных материалов с помощью трубки для риформинга согласно настоящему изобретению и к печи риформинга, оснащенной трубкой для риформинга.

Уровень техники

Углеводороды могут каталитически вступать в реакцию с паром для получения 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 Electronic Release, по ключевым словам "Gas Production", этот так называемый паровой риформинг представляет собой наиболее применяемый способ производства синтез-газа, который далее может подвергаться конверсии в другие важные базовые химические вещества, такие как метанол или аммиак. Хотя конверсии могут подвергаться разные углеводороды, например такие как лигроин, сжиженный газ или нефтезаводские газы, доминирующим является паровой риформинг метансодержащего природного газа.

Паровой риформинг природного газа протекает с сильной эндотермией. По этой причине он проводится в печах риформинга, в которых параллельно располагаются содержащие катализатор многочисленные трубки для риформинга, в которых протекает реакция парового риформинга. Внешние стенки печи риформинга, а также ее свод и дно облицованы или футерованы несколькими слоями жаропрочного материала, который выдерживает температуры до 1200°C. Трубки для риформинга обычно обогреваются с помощью горелок, которые помещаются на верхней стороне или нижней стороне, или на боковых стенках печи риформинга и обогревают непосредственно промежуточное пространство между трубками для риформинга. Передача тепла на трубки для риформинга осуществляется в результате теплового излучения и конвективного переноса тепла от горячих топочных газов. После предварительного нагрева при помощи теплообменников или огневых нагревателей до приблизительно 500°C смесь углеводорода с паром после окончательного нагревания до приблизительно 500-800°C поступает в трубки для риформинга и там конвертируется в монооксид углерода и водород на катализаторе риформинга. Широко распространены катализаторы риформинга на основе никеля. В то время как высшие углеводороды полностью конвертируются в монооксид углерода и водород, в случае метана обычно осуществляется частичная конверсия. Состав получаемого газа определяется равновесием в реакции, поэтому образующийся газ помимо монооксида углерода и водорода содержит еще и диоксид углерода, не вступивший в реакцию метан, а также водяной пар. Для энергетической оптимизации или в случае исходных веществ с содержанием высших углеводородов, ниже по потоку относительно предварительного нагревателя может использоваться так называемая установка предварительного риформинга для предварительного расщепления исходного вещества. Затем исходное вещество после предварительного расщепления нагревается до желаемой температуры на входе в трубку для риформинга в дополнительном нагревателе.

Получаемый газ в виде горячего синтез-газа частично охлаждается в одном или нескольких теплообменниках после выхода из печи риформинга. Затем получаемый газ в виде частично охлажденного синтез-газа проходит еще через дополнительные этапы подготовки, которые зависят от типа желаемого продукта или от проводимых далее этапов процесса.

Паровой риформинг природного газа отличается своим высоким потреблением энергии. Поэтому в известном уровне техники уже имеются предложения, направленные на минимизацию потребности в сторонней энергии с помощью оптимизированной разработки технологического процесса, например, с помощью регенерации энергии. Например, Higman продемонстрировал так называемую HCT-трубку для риформинга с внутренним теплообменом на конференции EUROGAS-90, г. Тронхейм, в июне 1990 г., также описанную по адресу <http://www.higman.de/gasification/papers/eurogas.pdf> (информационный поиск 27.09.2011 г.). Эта трубка включает в себя внешнюю, заполненную катализатором и обогреваемую снаружи трубку для риформинга, в которой поступающий газ течет сквозь слой катализатора сверху вниз. Внутри слоя катализатора находятся две спирально изогнутые, расположенные в виде двойной спирали теплообменные трубки из подходящего материала, через которые течет частично подвергнутый риформингу газ после выхода из слоя катализатора, и при этом часть его теплосодержания передается процессу парового риформинга, проходящему на катализаторе. Однако в этом случае недостатком является более высокая потеря давления по причине более длинной траектории движения газа по спиральным теплообменным трубкам. Кроме того, сильнее проявляется тип коррозии, описанный далее в тексте и называемый "металлическим запаливанием", поскольку более длинные секции теплообменных трубок подвергаются действию интервала температур, существенного для коррозии "металлического запаливания". Как описано в публикации "Metal Dusting Protective Coatings. A Literature Review", A. Agtiero et al., Oxid

Met (2011) 76:23-42, металлическое запыливание является типом коррозионного распада металлов и сплавов на мелкие частицы. Материалы, подверженные этому типу коррозионного воздействия, в частности, включают в себя железо, никель, кобальт и их сплавы. Металлическое запыливание происходит при высоких температурах приблизительно от 400 до 800°C, и в газовых атмосферах, содержащих, в частности, монооксид углерода (CO) или углеводороды. Фактически, 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 в какой-либо существенной мере. Следовательно, металлическое запыливание часто наблюдается в процессах парового риформинга, которые затрагивают все части установки, в частности детали оборудования в секции рекуперации, которые контактируют с образованным синтез-газом в указанном температурном диапазоне. При высоких температурах CO и углеводороды склонны распадаться на металле и таким образом осаждают углерод на поверхности металла. Углерод затем конвертируется в твердую фазу и извлекает восприимчивые металлы из их однородной твердой матрицы, таким образом приводя к точечной коррозии и, наконец, к механическому разрушению материалов. Это приводит к высоким затратам на техническое обслуживание и может стать причиной серьезных проблем, связанных с безопасностью, например прорывов герметизированных трубопроводов и устройств и/или утечки токсичного монооксида углерода.

Возникновение металлического запыливания можно предотвратить или, по меньшей мере, замедлить посредством следующих мер:

- a) изменение рабочих условий основного процесса, особенно температуры и давления,
- b) намеренное загрязнение металлических поверхностей, например, соединениями серы,
- c) изменение состава сплава и/или применение материалов, устойчивых к коррозии,
- d) модифицирование свойств поверхности путем химической, термической или механической обработки,
- e) нанесение противокоррозионного покрытия на поверхность сплава.

Меры, указанные в п.а), часто не срабатывают, поскольку рассматриваемый основной процесс требует именно этих температур и давлений. То же верно для меры, указанной в п.с), поскольку условия основного процесса требуют определенного выбора материалов и, следовательно, определенного состава сплава. Кроме этого, эффективность мер, указанных в п.б) и d), часто ограничена по времени.

Применительно к мере e), применяются либо диффузионные покрытия или облицовки, либо внешние слои, основанные на формировании тонкого, устойчивого, защитного и клейкого слоя окисной окатины, в основе которой лежат такие элементы как алюминий, хром или кремний. Алюминиевые диффузионные покрытия наиболее часто применяются в настоящее время в химической промышленности при высоких температурах для защиты от окисления и коррозии.

Диффузионные покрытия образуются, когда сплав покрывают металлом или смесью металлов при температуре, достаточно высокой для обеспечения диффузии металла или металлов в подложку. Результатом является металлургическая связь с материалом подложки, причем покрытие таким образом становится неотъемлемой частью материала подложки. Недостатками, связанными с этим способом, являются высокая стоимость и сложность производства и ограниченный срок службы диффузионных покрытий, например, в результате улетучивания защитного материала или в результате истирания.

Защиту от коррозии металлического запыливания также может обеспечить полное изготовление секций установки, например таких как трубы, из керамических материалов. Тем не менее, в этом случае недостатком является снижение сопротивления давлению и/или, в общем, снижение формовочных свойств и эластичности по сравнению с металлическими материалами.

Описание изобретения

Соответственно целью настоящего изобретения является предоставление трубки для риформинга, обладающей полезными свойствами применительно к рекуперации энергии путем внутреннего теплообмена, одновременно обладая минимальной восприимчивостью к коррозии металлического запыливания.

Эту цель достигают с помощью трубки для риформинга, обладающей признаками по п.1 формулы изобретения. Дополнительные варианты осуществления настоящего изобретения представлены в соответствующих зависимых пунктах формулы изобретения.

Трубка для риформинга согласно настоящему изобретению.

Трубка для риформинга для конвертирования углеводородсодержащих исходных веществ, предпочтительно природного газа, в продукт в виде синтез-газа, содержащий оксиды углерода и водород, в условиях парового риформинга, содержащая:

(a) наружный герметичный трубчатый корпус, причем трубчатый корпус разделен на реакционную камеру и выходную камеру посредством разделительного лотка, так что в выходной камере можно создать другое, предпочтительно более низкое давление, чем в реакционной камере, и причем реакционная камера нагревается снаружи,

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

(c) вход для поступающего газового потока, содержащего исходное вещество, расположенный в об-

ласти реакционной камеры, причем вход для поступающего газового потока находится в связи по текущей среде с засыпанным слоем катализатора,

(d) по меньшей мере одну теплообменную трубку, расположенную внутри реакционной камеры и внутри засыпанного слоя катализатора, входной конец которой находится в связи по текущей среде с засыпанным слоем катализатора и выходной конец которой находится в связи по текущей среде с выходной камерой, причем поступающий газовый поток после входа в реакционную камеру вначале течет сквозь засыпанный слой катализатора и затем течет по теплообменной трубке в противотоке, и причем теплообменная трубка находится в теплообменной связи с засыпанным слоем катализатора и протекающим через него поступающим газовым потоком,

(e) коллекторный трубопровод для продукта в виде синтез-газа, находящийся в связи по текущей среде с выходной камерой,

характеризующаяся тем, что в области выходной камеры:

(f) выходной конец теплообменной трубки проходит сквозь разделительный лоток и открывается во внутреннюю трубку, которая расположена внутри трубчатого корпуса и находится в связи по текущей среде с коллекторным трубопроводом, так что продукт в виде синтез-газа способен проходить из реакционной камеры через выходную камеру в коллекторный трубопровод,

(g) внутренняя трубка оснащена антикоррозийным слоем или выполнена из материала, устойчивого к коррозии,

(h) газопроницаемый теплоизолирующий слой расположен между внутренней стенкой трубчатого корпуса и внешней стенкой внутренней трубки.

Настоящее изобретение также относится к печи риформинга, оснащенной трубкой для риформинга согласно настоящему изобретению, а также к способу получения синтез-газа с помощью каталитического парового риформинга углеводородсодержащих исходных веществ в трубке для риформинга согласно настоящему изобретению.

Под связью по текущей среде между двумя областями трубки для риформинга следует понимать любой тип связи, которая обеспечивает возможность движения текущей среды, например поступающего газового потока или потока продукта в виде, из одной в другую из двух областей, игнорируя любые промежуточные области или компоненты. Теплообменная связь относится к возможности теплообмена или переноса тепла между двумя областями трубки для риформинга, причем могут осуществляться все механизмы теплообмена или переноса тепла, такие как теплопередача, тепловое излучение или конвективный перенос тепла. Под условиями парового риформинга следует понимать условия процесса, известные как таковые специалисту в данной области, в частности температура, давление и время пребывания, как указано выше в качестве примера и подробно описано в соответствующей литературе, и при которых осуществляется, по меньшей мере частичная, конверсия, но предпочтительно промышленно значимые конверсии реагентов в продукты в виде синтез-газа, такие как СО и водород. Характерный признак, согласно которому выходной конец теплообменной трубки открывается во внутреннюю трубку, расположенную внутри трубчатого корпуса, не должен быть истолкован в более узком смысле, как означающий что конец теплообменной трубки должен быть введен во внутреннюю трубку. Вместо этого, теплообменная трубка и внутренняя трубка также могут находиться на небольшом расстоянии друг от друга. Ключевое значение имеет то, что поток газа, выходящий из теплообменной трубки, по существу, полностью проходит во внутреннюю трубку и, следовательно, открывается в эту трубку. В основе настоящего изобретения лежат данные о том, что коррозию металлического запыливания, в частности, находящегося под давлением трубчатого корпуса можно предотвратить или, по меньшей мере, существенно уменьшить, если во время выведения горячего продукта в виде синтез-газа из реакционной камеры, с температурой в пределах температурного диапазона, соответствующего коррозии металлического запыливания, он проходит через не находящуюся под давлением внутреннюю трубку, оснащенную антикоррозийным слоем или изготовленную из материала, устойчивого к коррозии. Таким образом, необходимо защитить лишь небольшую часть трубки для риформинга - за счет стоимости и неудобства - от коррозии металлического запыливания, более того, эту часть можно сравнительно легко заменить. В сравнении с этим, замена трубчатого корпуса была бы значительно более дорогостоящей и неудобной.

Оснащение выходной камеры защищенной от коррозии внутренней трубкой, не находящейся под давлением, преимущественно сочетается с размещением газопроницаемого теплоизолирующего слоя между внутренней стенкой находящегося под давлением трубчатого корпуса и внешней стенкой внутренней трубки. Эффект газопроницаемого изолирующего слоя заключается в том, чтобы позволить переносить статическое давление в выходной камере на трубчатый корпус, который, тем не менее, защищен от коррозии металлического запыливания, поскольку теплоизолирующий слой означает, что температура на поверхности внутренней стенки трубчатого корпуса ниже температурного диапазона, соответствующего коррозии металлического запыливания, и поэтому контакт между внутренней стенкой трубчатого корпуса и продуктом в виде синтез-газа не является критичным. Кроме этого, устойчивая к коррозии внутренняя трубка защищает газопроницаемый теплоизолирующий слой, расположенный между внутренней стенкой трубчатого корпуса и внешней стенкой внутренней трубки, от эрозии или истирания, вызванных высокими скоростями газа, возникающими в выходной камере. Поскольку благодаря желае-

мой газопроницаемости изолирующий слой имеет довольно рыхлую структуру или плотность размещения и, в связи с этим, низкую механическую устойчивость, дополнительная защитная функция такого вида является важной.

Предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения

Предпочтительно, чтобы в трубке для риформинга согласно настоящему изобретению выходной конец теплообменной трубки изнутри был покрыт антикоррозийным слоем, а часть, проходящая сквозь разделительный лоток, была покрыта им как изнутри, так и снаружи. Таким образом, от коррозии металлического запыливания защищена не только выходная камера, но и часть теплообменной трубки, которая находится в критическом диапазоне температур.

Кроме этого, предпочтительно, чтобы внутренняя трубка была помещена на разделительный лоток, но не находилась в газонепроницаемой связи с ним. Таким образом, могут осуществляться компенсация давления и/или перенос давления через газопроницаемый теплоизолирующий слой на внутреннюю стенку трубчатого корпуса. Контакт внутренней стенки трубчатого корпуса с продуктом в виде синтез-газа не является критичным, поскольку температура поверхности указанной стенки, благодаря изоляции, ниже температурного диапазона, соответствующего коррозии металлического запыливания. Таким образом, поскольку внутренняя трубка не находится под давлением, ее также можно изготавливать из материалов, менее устойчивых к давлению, например таких как керамические материалы.

Особенно предпочтительно, чтобы трубка для риформинга согласно изобретению была оснащена изогнутой в форме спирали теплообменной трубкой и предпочтительно присутствовали две теплообменные трубки, расположенные в форме двойной спирали в засыпанном слое катализатора. Этот вариант осуществления трубки для риформинга представляет подходящий компромисс между стоимостью и сложностью приспособления и благоприятными условиями передачи тепла.

В одном преимущественном варианте осуществления трубки для риформинга согласно настоящему изобретению внутренний диаметр по меньшей мере одной теплообменной трубки выбран таким образом, что, на основании нормального значения поступающего газового потока, в выходной камере создается целевое давление, которое ниже давления в реакционной камере. Таким образом, дополнительно снижается потенциал для коррозии металлического запыливания, поскольку на ее положение равновесия и скорость реакции влияет парциальное давление СО и, следовательно, - учитывая конкретное содержание СО в продукте в виде синтез-газа - общее давление. Кроме этого, таким образом создается желаемое давление в коллекторном трубопроводе.

Настоящее изобретение также относится к печи риформинга, содержащей облицованные жаропрочным материалом или футерованные жаропрочным материалом стенки, свод и дно и образованное между ними внутреннее пространство, характеризующейся тем, что по меньшей мере одна трубка для риформинга по пп.1-5 и по меньшей мере одна горелка для нагревания трубки для риформинга расположены во внутреннем пространстве или вспомогательном пространстве, которое находится в связи по течению с внутренним пространством относительно топочных газов от горелки.

В конкретном варианте осуществления печи риформинга согласно настоящему изобретению по меньшей мере одна трубка для риформинга свободно подвешена или свободно стоит во внутреннем пространстве, причем часть трубчатого корпуса, содержащая реакционную камеру, расположена во внутреннем пространстве, и часть трубчатого корпуса, содержащая выходную камеру, по меньшей мере частично, проходит сквозь свод или дно. Под выражениями "свободно подвешена" или "свободно стоит" следует понимать, что в этом соединении лишь один конец трубки для риформинга, содержащей выходную камеру, находится в механическом контакте со сводом или дном печи риформинга.

Это является особенно благоприятным, поскольку в этом случае предотвращаются термомеханические нагрузки между входом для поступающего газового потока и выходом для потока продукта в виде синтез-газа, возникающие за счет значительных разниц температуры в трубках для риформинга, существующие в известном уровне техники. В случае последних применяются дорогостоящие и сложные меры, например использование компенсаторов напряжения (так называемых гибких шлейфов) или использование кабелей, для компенсации возникающих напряжений и их отрицательных воздействий, например деформации трубки для риформинга. В этом нет необходимости при свободно подвешенном или свободно стоящем размещении трубки для риформинга.

В дальнейшем предпочтительном варианте осуществления печи риформинга согласно настоящему изобретению во внутреннем пространстве расположено множество трубок для риформинга и горелок, так что продольные оси создаваемых с помощью горелок факелов пламени ориентированы параллельно продольным осям трубок для риформинга. Это позволяет обеспечить равномерное нагревание горелкой трубок для риформинга, расположенных вокруг нее. Кроме этого, параллельные оси факелов пламени подают излучаемое тепло к трубкам для риформинга на большее расстояние и локальный перегрев снаружи трубок для риформинга предотвращается.

Настоящее изобретение также относится к способу получения синтез-газа с помощью каталитического парового риформинга углеводородсодержащих исходных веществ, предпочтительно природного газа, в условиях парового риформинга в присутствии активного при паровом риформинге твердого катализатора, включающий следующие этапы:

- (а) предоставление поступающего газового потока, содержащего исходное вещество, и добавление пара для риформинга,
 - (b) каталитическая конверсия исходного вещества в условиях парового риформинга в продукт в виде синтез-газа, содержащий оксиды углерода и водород,
 - (с) выпуск и необязательная обработка продукта в виде синтез-газа,
- характеризующемуся тем, что каталитическую конверсию на этапе (b) осуществляют в трубке для риформинга по пп.1-5.

В конкретном варианте осуществления способа согласно настоящему изобретению давление в выходной камере ниже, чем давление в реакционной камере и, на основании нормального значения поступающего газового потока, это давление соответствует целевому давлению, указанному заранее. Таким образом, дополнительно снижается потенциал для коррозии металлического запыливания, поскольку на ее положение равновесия и скорость реакции влияет парциальное давление СО и, следовательно, - учитывая конкретное содержание СО в продукте в виде синтез-газа - общее давление. Кроме этого, таким образом создается желаемое давление в коллекторном трубопроводе.

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 чертеже показана трубка для риформинга согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения.

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

По входному трубопроводу 2 десульфурированный природный газ вместе с паром для риформинга поступает в реакционную камеру А, расположенную в верхней части трубчатого корпуса 3. Трубчатый корпус состоит из никель-хромистой стали, например, типа G-X45NiCrNbTi3525. Температура на входе поступающего газа составляет 600°C, объемная скорость на основании объема катализатора обычно составляет от 4000 до 5000 н.м³/(м³ ч).

В настоящем иллюстративном варианте осуществления трубка для риформинга расположена вертикально, причем открытый конец трубчатого корпуса 3 находится в верхнем положении и нагревается снаружи с помощью горелок (не показаны на чертеже). При работе трубки для риформинга открытый конец трубчатого корпуса герметично закрыт уплотнительным устройством 4, например крышкой с фланцем, которую можно открыть с целью разборки и засыпания и высыпания катализатора. После поступления в трубчатый корпус природный газ и пар для риформинга входят в засыпанный слой 5 катализатора, образованный из частиц твердого катализатора риформинга на основе никеля. Исходные вещества затем текут вверх сквозь слой катализатора, как обозначено стрелками. Засыпанный слой катализатора удерживается в трубчатом корпусе с помощью разделительного лотка 6. Между разделительным лотком и засыпанным слоем катализатора расположен засыпанный слой инертных тел 7, служащий опорой для катализатора.

Эндотермическая реакция парового риформинга происходит поверх катализатора риформинга. После выхода из засыпанного слоя катализатора, частично конвертированный природный газ, содержащий не только оксиды углерода и водород, но и не вступивший в реакцию метан, поступает в свободное пространство 8, расположенное в герметичном конце 4 трубчатого корпуса. Частично конвертированный поступающий газовый поток затем поступает во входной конец спиральных теплообменных трубок 9, расположенных внутри засыпанного слоя катализатора. Газовый поток, проходящий по теплообменным трубкам 9, передает в противотоке часть своего теплосодержания засыпанному слою катализатора и поступающему газовому потоку, текущему сквозь указанный слой. Теплообменные трубки изготовлены из материалов, обладающих хорошей устойчивостью к коррозии металлического запыливания, например из сплава 601, 602 СА, 617, 690, 692, 693, HR 160, HR 214, медьсодержащих сплавов или так называемых многослойных материалов, где трубки покрыты сплавами олова и никеля или алюминия и никеля. В качестве дополнения или альтернативы, выходные концы теплообменных трубок изнутри покрыты антикоррозийным слоем, а части, проходящие сквозь разделительный лоток, покрыты им как изнутри, так и снаружи. В настоящем примере это алюминиевый диффузионный слой.

После прохождения по теплообменным трубкам, поток продукта в виде синтез-газа входит в выходную камеру В. С этой целью выходные концы обеих теплообменных трубок 9 проходят сквозь разделительный лоток 6 и закреплены таким образом. Затем их выходные концы открываются во внутреннюю трубку 10, которая обеспечивает связь между теплообменными трубками 9 и коллекторным трубопроводом 11. Подобным образом, внутренняя трубка изготовлена из одного из вышеупомянутых металлических материалов и ее внутренняя стенка и предпочтительно также ее внешняя стенка оснащены алюминиевым диффузионным слоем в качестве антикоррозийного слоя. В качестве альтернативы также можно применять внутреннюю трубку, изготовленную из керамического материала.

Внутренняя трубка 10 зафиксирована на месте между нижней стороной разделительного лотка 6 и коллекторным трубопроводом 11 посредством креплений, которые не изображены. Между внутренней трубкой и нижней стороной разделительного лотка отсутствует фиксированное газонепроницаемое соединение; вместо этого, внутренняя трубка находится на некотором расстоянии от последнего или посажена торцом к торцу на нижней стороне разделительного лотка. Таким образом, могут осуществляться компенсация и/или перенос статического давления через газопроницаемый теплоизолирующий слой 12 на внутреннюю стенку трубчатого корпуса 3. Контакт внутренней стенки трубчатого корпуса с продуктом в виде синтез-газа, который находится в состоянии покоя или течет с низкой скоростью, не является критичным, поскольку температура поверхности стенки, благодаря изоляции, ниже температурного диапазона, соответствующего коррозии металлического запыливания. Таким образом, поскольку внутренняя трубка не находится под давлением, ее также можно изготавливать из материалов, менее устойчивых к давлению, например таких как керамические материалы. Между внешней стенкой внутренней трубки и внутренней стенкой трубчатого корпуса размещен газопроницаемый изоляционный материал 12. С этой целью можно использовать изоляционные материалы на волокнистой основе, а также керамические профили со свойственной им стабильностью геометрических размеров. Такие профили являются особенно преимущественными, поскольку их особенно легко монтировать и демонтировать. Благодаря стабильности своих геометрических размеров, при установке их легко вставить в кольцевое пространство между трубчатым корпусом и внутренней трубкой, без необходимости в специальных крепежных приспособлениях. На выходной стороне внутренняя трубка 10 также не имеет фиксированного или газонепроницаемого соединения с коллекторным трубопроводом 11, но вместо этого лишь направлена или плотно вставлена в указанный трубопровод. Помимо вышеописанных преимуществ, внутреннюю трубку таким образом легко заменить в случае разборки установки. Кроме этого, предотвращаются напряжения сжатия и растяжения, которые в ином случае могут присутствовать при работе трубки для риформинга, из-за разниц коэффициентов теплового расширения материалов, применяемых для трубчатого корпуса и внутренней трубки.

Коллекторный трубопровод 11 изнутри покрыт изоляционным материалом 13 и/или устойчивым к коррозии, например керамическим, покрытием 14, которые обладают повышенной устойчивостью к коррозии металлического запыливания. Поток продукта в виде синтез-газа выходит из трубки 1 для риформинга по коллекторному трубопроводу и направляется на дальнейшую обработку. В зависимости от предполагаемого использования продукта в виде синтез-газа эта обработка может содержать конверсию монооксида углерода, операцию промывки газа для удаления диоксида углерода, адсорбцию с перепадом давления для удаления водорода и дальнейшие этапы обработки.

Промышленная применимость

Настоящее изобретение предлагает трубку для риформинга, позволяющую осуществлять внутренний теплообмен между поступающим газом и получаемым газом, частично конвертированным в продукты в виде синтез-газа, таким образом обеспечивая преимущества, связанные с энергопотреблением в ходе использования трубки для риформинга. Новаторский вариант осуществления трубки для риформинга, в частности, в области выходной камеры обеспечивает возможность эффективного противодействия коррозии металлического запыливания.

Перечень ссылочных позиций:

- 1 - трубка для риформинга,
- 2 - входной трубопровод,
- 3 - трубчатый корпус,
- 4 - уплотнительное устройство,
- 5 - засыпанный слой катализатора,
- 6 - разделительный лоток,
- 7 - засыпанный слой инертных тел,
- 8 - свободное пространство,
- 9 - теплообменные трубки,
- 10 - внутренняя трубка,
- 11 - коллекторный трубопровод,
- 12 - изолирующий слой,
- 13 - изолирующий слой,
- 14 - покрытие,
- A - реакционная камера,
- B - выходная камера,
- C - коллекторный трубопровод.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Трубка для риформинга для конверсии углеводородсодержащего исходного вещества или потока в продукт в виде синтез-газа, содержащий оксиды углерода и водород, в условиях парового риформинга, содержащая:

(a) наружный герметичный трубчатый корпус, причем трубчатый корпус разделен на реакционную камеру и выходную камеру посредством разделительного лотка, так что в выходной камере можно создать другое давление, чем в реакционной камере, и причем реакционная камера нагревается снаружи,

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

(c) вход для поступающего газового потока, содержащего исходное вещество, расположенный в области реакционной камеры, причем вход для поступающего газового потока находится в связи по текучей среде с засыпанным слоем катализатора,

(d) по меньшей мере одну изогнутую в форме спирали теплообменную трубку, расположенную внутри реакционной камеры и внутри засыпанного слоя катализатора, входной конец которой находится в связи по текучей среде с засыпанным слоем катализатора и выходной конец которой находится в связи по текучей среде с выходной камерой так, что поступающий газовый поток после входа в реакционную камеру вначале течет сквозь засыпанный слой катализатора и затем течет по теплообменной трубке в противотоке, а теплообменная трубка находится в теплообменной связи с засыпанным слоем катализатора и протекающим через него поступающим газовым потоком,

(e) коллекторный трубопровод для продукта в виде синтез-газа, находящийся в связи по текучей среде с выходной камерой,

отличающаяся тем, что в области выходной камеры:

(f) выходной конец теплообменной трубки проходит сквозь разделительный лоток и открывается во внутреннюю трубку, которая расположена внутри трубчатого корпуса и находится в связи по текучей среде с коллекторным трубопроводом, так что продукт в виде синтез-газа способен проходить из реакционной камеры через выходную камеру в коллекторный трубопровод,

(g) внутренняя трубка оснащена антикоррозийным слоем или выполнена из материала, устойчивого к коррозии,

(h) газопроницаемый теплоизолирующий слой расположен между внутренней стенкой трубчатого корпуса и внешней стенкой внутренней трубки.

2. Трубка для риформинга по п.1, отличающаяся тем, что выходной конец теплообменной трубки изнутри покрыт антикоррозийным слоем, а часть, проходящая сквозь разделительный лоток, покрыта им как изнутри, так и снаружи.

3. Трубка для риформинга по п.1 или 2, отличающаяся тем, что внутренняя трубка помещена на разделительный лоток, но не находится в газонепроницаемой связи с ним.

4. Трубка для риформинга по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что теплообменная трубка изогнута в форме спирали и предпочтительно присутствуют две теплообменные трубки.

5. Трубка для риформинга по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что внутренний диаметр по меньшей мере одной теплообменной трубки выбран таким образом, что в выходной камере, в сравнении с нормальным значением поступающего газового потока, создается целевое давление, которое ниже давления в реакционной камере.

6. Трубка для риформинга по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что в выходной камере обеспечивается более низкое давление, чем в реакционной камере.

7. Трубка для риформинга по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что она предназначена для конверсии природного газа.

8. Печь риформинга, содержащая облицованные жаропрочным материалом или футерованные жаропрочным материалом стенки, свод и дно и образованное между ними внутреннее пространство, отличающаяся тем, что по меньшей мере одна трубка для риформинга по пп.1-7 и по меньшей мере одна горелка для нагревания трубки для риформинга расположены во внутреннем пространстве печи или вспомогательном пространстве, которое находится в связи по текучей среде с указанным внутренним пространством относительно топочных газов от горелки.

9. Печь риформинга по п.8, отличающаяся тем, что по меньшей мере одна трубка для риформинга подвешена или стоит во внутреннем пространстве печи, причем часть трубчатого корпуса, содержащая реакционную камеру, расположена во внутреннем пространстве печи и часть трубчатого корпуса, содержащая выходную камеру, по меньшей мере частично, проходит сквозь свод или дно печи.

10. Печь риформинга по п.8 или 9, отличающаяся тем, что во внутреннем пространстве печи расположено множество трубок для риформинга и горелок, причем продольные оси создаваемых с помощью горелок факелов пламени ориентированы параллельно продольным осям трубок для риформинга.

11. Способ получения синтез-газа с помощью каталитического парового риформинга углеводородсодержащих исходных веществ в условиях парового риформинга в присутствии активного при паровом риформинге твердого катализатора, включающий следующие этапы:

(а) подача поступающего газового потока, содержащего исходное вещество, и добавление пара для риформинга,

(б) каталитическая конверсия исходного вещества в условиях парового риформинга в продукт в виде синтез-газа, содержащий оксиды углерода и водород,

(с) выпуск продукта в виде синтез-газа,

отличающийся тем, что каталитическую конверсию на этапе (б) осуществляют в трубке для риформинга по пп.1-7.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что давление в выходной камере ниже, чем давление в реакционной камере и соответствует, по сравнению с нормальным значением поступающего газового потока, целевому давлению, указанному заранее.

13. Способ по п.11 или 12, отличающийся тем, что на этапе (с) дополнительно осуществляют обработку указанного продукта в виде синтез-газа.

14. Способ по любому из пп.11-13, отличающийся тем, что в качестве углеводородсодержащих исходных веществ используют природный газ.

