

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035857**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.08.20

(21) Номер заявки
201792048

(22) Дата подачи заявки
2016.03.31

(51) Int. Cl. **C01B 3/26** (2006.01)
C01B 3/24 (2006.01)
C01B 3/28 (2006.01)
C01B 3/30 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01)
C21B 15/00 (2006.01)
C01B 3/02 (2006.01)
C01B 31/04 (2006.01)

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И ГРАФИТОВОГО УГЛЕРОДА ИЗ
УГЛЕВОДОРОДОВ**

(31) **2015901175**

(32) **2015.03.31**

(33) **AU**

(43) **2018.01.31**

(86) **PCT/AU2016/000115**

(87) **WO 2016/154666 2016.10.06**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ХЕЙЗЕР ГРУП ЛИМИТЕД (AU)

(72) Изобретатель:
Корнехо Эндрю, Чуа Хуэй Тун (AU)

(74) Представитель:
**Харин А.В., Буре Н.Н., Стойко Г.В.
(RU)**

(56) ZHANG et al.: "Cementite formation in CH₄-H₂-Ar gas mixture and cementite stability." ISIJ International, 2001, Vol. 41(4) pages 333-339. See whole of the document but particularly the Abstract, 3.1 on page 334, page 337 column 2 paragraph 2, and page 338 column 1 final paragraph.

PARK et al.: "Characterization of phases formed in the iron carbide process by x-ray diffraction, Mossbauer, x-ray photoelectron spectroscopy, and Raman spectroscopy analyses." Metallurgical and Materials Transactions B, 2001, Vol. 32(B), pages 839-845. See whole of the document but particularly the Abstract, and page 841 column 2.

Longbottom et al.: "Formation of cementite from titanomagnetite ore." ISIJ International, 2006, Vol. 46(5), pages 641-646. See whole of the document but particularly the Abstract, Table 2 and Fig. 7.

WO-A1-2011/029144

(57) Согласно настоящему изобретению предложен способ получения водорода и графитового углерода из газообразного углеводорода, включающий приведение в контакт при температуре от 600 до 1000°C катализатора и газообразного углеводорода для каталитического превращения по меньшей мере части газообразного углеводорода в водород и графитовый углерод, причем указанный катализатор представляет собой низкосортный оксид железа. Также предложен способ обогащения содержащей каталитический металл руды, включающий приведение в контакт при температуре от 600 до 1000°C содержащей каталитический металл руды и газообразного углеводорода с образованием соединения металла, покрытого углеродом.

B1**035857****035857****B1**

Область техники

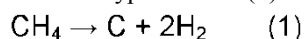
Настоящее изобретение относится к способу получения водорода и графитового углерода.

Уровень техники

Водород имеет множество коммерческих применений, таких как чистое и экологически безвредное альтернативное топливо для двигателей внутреннего сгорания. Углерод, в частности графит, считается важнейшим материалом на рынке передовых природосберегающих технологий. Было показано, что он полезен для аккумуляции энергии, электропроводящих устройств, подложек катализаторов, смазывающих добавок и современных электронных устройств. Все указания на углерод в настоящем патенте относятся к графитовой форме углерода, причем указанные термины применяют взаимозаменяемо.

Традиционные способы получения водорода из ископаемого топлива, тем не менее, служат источником диоксида углерода (паровой риформинг природного газа и газификация угля), который вреден для окружающей среды.

Природный газ можно подвергать каталитическому крекингу с образованием одновременно газообразного водорода и твердого углерода, согласно уравнению (1).



В указанном способе углерод осаждается на поверхности катализатора, и выделяется газообразный водород. Существует широкий ряд известных катализаторов для указанного способа, включая благородные металлы и катализаторы на основе углерода.

Несмотря на известность описанного выше способа, его не использовали для коммерческого применения по ряду экономических причин. В первую очередь это относится к стоимости соответствующих катализаторов, как для первоначального обеспечения, так и стоимости вторичной переработки и регенерации катализатора. Подавляющее большинство исследователей в данной области применяли дорогостоящие и сложные катализаторы на подложках, которые, несмотря на высокие каталитическую активность и выход продукта, давали крайне высокую стоимость оборота катализатора. Указанная стоимость значительно затрудняет коммерциализацию применения таких катализаторов. Существует значительная потребность в новых и улучшенных способах и катализаторах для конверсии углеводородов с образованием водорода и твердого углерода, которые были бы стабильными и коммерчески ценными.

Предшествующее обсуждение уровня техники предназначено исключительно для облегчения понимания настоящего изобретения. Следует учитывать, что указанное обсуждение не является признанием или допущением, что любые материалы, на которые ссылались, были частью общеизвестных знаний в Австралии на дату приоритета настоящей заявки.

Краткое описание изобретения

В наиболее широком аспекте настоящего изобретения предложен способ получения водорода и графитового углерода из газообразного углеводорода. Конкретнее согласно настоящему изобретению предложен способ каталитического превращения газообразного углеводорода в водород и графитовый углерод с использованием низкосортного катализатора.

В настоящей заявке, если контекстом не предписывается иное, термин "низкосортный" следует понимать как материал, который не является синтезированным. Как понятно специалисту в данной области техники, синтезированные материалы получают путем химических реакций из материалов прекурсоров. Стандартные методики синтеза катализаторов, которые исключены из настоящего изобретения, включают, например, пропитку инертных подложек наноразмерными каталитическими элементами. Хотя термин "низкосортный" включает природные материалы, его не следует понимать как исключая материалы, подвергнутые физическому обогащению, такому как дробление и просеивание или классификация.

В настоящей заявке, если не указано иное, все давления указаны в барах (манометрическое давление), при этом 0 бар представляет атмосферное давление.

Согласно настоящему изобретению предложен способ получения водорода и графитового углерода из газообразного углеводорода, включающий

приведение в контакт при температуре от 600 до 1000°C катализатора и газообразного углеводорода для каталитического превращения по меньшей мере части газообразного углеводорода в водород и графитовый углерод,

причем указанный катализатор представляет собой низкосортный оксид железа.

Предпочтительно, давление превышает атмосферное давление. В одной из форм настоящего изобретения, стадия "приведение в контакт при температуре от 600 до 1000°C катализатора и газообразного углеводорода для каталитического превращения по меньшей мере части газообразного углеводорода в водород и графитовый углерод", в частности, включает следующие стадии:

восстановление по меньшей мере части оксида железа до железа;

разложение газообразного углеводорода с образованием газообразного водорода и промежуточного соединения карбида железа;

осаждение графитового углерода на поверхности железа.

В одной из форм настоящего изобретения стадию приведения в контакт при температуре от 600 до 1000°C катализатора и газообразного углеводорода осуществляют при давлении от 0 бар до 100 бар.

Предпочтительно стадию приведения в контакт при температуре от 600 до 1000°C катализатора и газообразного углеводорода осуществляют при давлении от 0 бар до 50 бар. Более предпочтительно стадию приведения в контакт при температуре от 600 до 1000°C катализатора и газообразного углеводорода осуществляют при давлении от 0 бар до 20 бар. Еще более предпочтительно стадию приведения в контакт при температуре от 600 до 1000°C катализатора и газообразного углеводорода осуществляют при давлении от 2 до 10 бар.

В одной из форм настоящего изобретения стадию "приведение в контакт при температуре от 600 до 1000°C катализатора и газообразного углеводорода для каталитического превращения по меньшей мере части газообразного углеводорода в водород и графитовый углерод" предпочтительно осуществляют при температуре от 700 до 950°C.

Во второй форме настоящего изобретения стадию "приведение в контакт при температуре от 600 до 1000°C катализатора и газообразного углеводорода для каталитического превращения по меньшей мере части газообразного углеводорода в водород и графитовый углерод" предпочтительно осуществляют при температуре от 800 до 900°C.

В третьей форме настоящего изобретения стадию "приведение в контакт при температуре от 600 до 1000°C катализатора и газообразного углеводорода для каталитического превращения по меньшей мере части газообразного углеводорода в водород и графитовый углерод" предпочтительно осуществляют при температуре от 650 до 750°C.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что способ согласно настоящему изобретению обеспечивает возможность применения низкосортного катализатора при сохранении высоких коэффициентов конверсии и выхода.

Не желая ограничиваться какой-либо теорией, авторы настоящего изобретения понимают, что применение железной руды является выгодным, поскольку соединения металлов катализируют реакцию разложения, и благодаря минералогическим характеристикам руды обеспечивается воздействие на каталитические элементы газообразного углеводорода. Авторы настоящего изобретения понимают, что сила, обусловленная осаждением графитовых слоев на поверхности каталитических компонентов, является достаточной для отламывания покрытых частиц катализатора от катализатора, что открывает для воздействия дополнительный каталитический оксид железа. Следовательно, катализатор является самоподдерживающимся и не требует значительной подготовки перед применением.

В одной из форм настоящего изобретения газообразный углеводород представляет собой метан. Предпочтительно газообразный углеводород представляет собой природный газ.

В одной из форм настоящего изобретения катализатор измельчают до размера частиц менее 20 мм. Предпочтительно катализатор измельчают до размера частиц менее 15 мм. Более предпочтительно катализатор измельчают до размера частиц менее 10 мм. Еще более предпочтительно катализатор измельчают до размера частиц менее 5 мм. Еще более предпочтительно катализатор измельчают до размера частиц менее 1 мм. Еще более предпочтительно катализатор измельчают до размера частиц менее 0,5 мм. Еще более предпочтительно катализатор измельчают до размера частиц менее 0,1 мм.

В одной из форм настоящего изобретения стадию приведения в контакт при температуре от 600 до 1000°C катализатора и газообразного углеводорода осуществляют в реакторе повышенного давления. Предпочтительно реактор повышенного давления выбран из группы, состоящей из реакторов с неподвижным слоем, с подвижным слоем или с кипящим слоем.

В одной из форм настоящего изобретения катализатор расположен на, по существу, горизонтальной поверхности и подвергается воздействию поперечного потока газообразного углеводорода. Во второй форме настоящего изобретения катализатор суспендирован в реакторе кипящего слоя, и через кипящий слой протекает газообразный углеводород.

В одной из форм настоящего изобретения стадию приведения в контакт катализатора с газообразным углеводородом осуществляют во множестве реакторов повышенного давления, расположенных последовательно.

В одной из форм настоящего изобретения последовательное расположение реакторов обеспечивает возможность протекания газа из первого реактора в последующий(ие) реактор(ы). Предпочтительно каждый последующий реактор в ряду действует при меньшем давлении, чем предшествующий реактор, что обеспечивает возможность перемещения газа в реакторы меньшего давления. При последовательном расположении непрореагировавший газообразный углеводород проходит в последующие реакторы меньшего давления для осуществления контакта с дополнительным катализатором для дальнейшей переработки и более полной конверсии газообразного углеводорода в газообразный водород и графитовый углерод.

В альтернативной форме настоящего изобретения последовательное расположение реакторов обеспечивает возможность протекания катализатора из первого реактора в последующий реактор. Предпочтительно каждый последующий реактор в ряду действует при большем давлении, чем предшествующий реактор, что обеспечивает возможность перемещения катализатора в реакторы большего давления. При низком давлении часть катализатора может оставаться лишь частично деактивированной. В последова-

тельном расположении частично деактивированный катализатор проходит в последующие реакторы большего давления для осуществления контакта с дополнительным газообразным углеводородом для дальнейшей переработки и получения графитового углерода большей чистоты. Заявитель рассматривает возможность того, что последующие реакторы могут быть расположены ниже предшествующих реакторов, с возможностью протекания катализатора между реакторами под действием силы тяжести. Заявитель называет указанный вариант каскадным расположением.

В одной из форм настоящего изобретения два реактора повышенного давления расположены последовательно.

Давление в первом реакторе составляет от 15 до 25 бар;

давление во втором реакторе составляет от 0 до 1 бар.

В альтернативной форме настоящего изобретения три реактора повышенного давления расположены последовательно. В том случае, когда три реактора повышенного давления расположены последовательно,

давление в первом реакторе составляет от 15 до 25 бар;

давление во втором реакторе составляет от 5 до 10 бар;

давление в третьем реакторе составляет от 0 до 1 бар.

В альтернативной форме настоящего изобретения четыре реактора повышенного давления расположены последовательно. В том случае, когда четыре реактора повышенного давления расположены последовательно,

давление в первом реакторе составляет от 20 до 30 бар;

давление во втором реакторе составляет от 5 до 15 бар;

давление в третьем реакторе составляет от 4 до 6 бар;

давление в четвертом реакторе составляет от 0 до 1 бар.

В альтернативной форме настоящего изобретения пять реакторов повышенного давления расположены последовательно. В том случае, когда пять реакторов повышенного давления расположены последовательно,

давление в первом реакторе составляет от 25 до 35 бар;

давление во втором реакторе составляет от 10 до 20 бар;

давление в третьем реакторе составляет от 5 до 10 бар;

давление в четвертом реакторе составляет от 4 до 6 бар;

давление в пятом реакторе составляет от 0 до 1 бар.

Факторы практичности и экономичности превращения газообразного углеводорода в водород и графитовый углерод представляют собой конкурирующие кинетические и термодинамические факторы реакции. Как обсуждалось ранее, газообразный углеводород разлагается, приводя в конечном итоге к осаждению графитового углерода на поверхности металлических частиц катализатора. Осаждение продолжается до тех пор, пока метан не сможет больше проникать сквозь графитовую оболочку и достигать катализатора. С кинетической точки зрения реакцию стимулирует повышение давления, поскольку оно улучшает диффузию метана в графитовую структуру, покрывающую поверхности активного катализатора, что приводит к большему использованию катализатора. Повышение использования катализатора также приводит к получению графита большей чистоты. Конкурирующим фактором является то, что с точки зрения термодинамики предпочтительным является протекание реакции при меньшем давлении. Увеличенный объем газообразных продуктов (2 моль водорода, получаемые из 1 моль исходного метана) при повышении давления приводит к установлению положения равновесия, в котором более предпочтительными являются исходные реагенты, а не продукты реакции. Такое положение равновесия ограничивает процент подаваемого метана, который можно превратить в водород. Это явление известно в данной области техники как предел термодинамического равновесия (ПТР), который снижается по мере повышения давления.

Благодаря обеспечению множества последовательных реакторов, авторы настоящего изобретения обнаружили, что конкурирующими кинетическими и термодинамическими факторами реакции можно управлять, изменяя давление в каждом последующем реакторе. Это обеспечивает высокую активность катализатора при большем давлении, а также позволяет добиться высокой конверсии подаваемого газообразного углеводорода в реакторах с меньшим давлением. Выгода применения множества последовательных реакторов заключается в том, что это обеспечивает возможность применения повышенных реакционных давлений для увеличения выхода продукта на единицу применяемого катализатора (эффективность катализатора) при сохранении высокой эффективности конверсии метана (ПТР).

В одной из форм настоящего изобретения при применении множества последовательно расположенных реакторов, выполненных с возможностью протекания газа между реакторами, в каждом реакторе обеспечивают не участвовавший в реакции катализатор. В указанном расположении в каждый реактор помещают не участвовавший в реакции катализатор перед осуществлением контакта с газообразным углеводородом. Часть газообразного углеводорода превращается в водород и графитовый углерод в реакторе с наибольшим давлением. Первый реактор имеет связанную величину ПТР, обеспечивающую предварительное превращение газообразного углеводорода в газообразный водород и графитовый углерод.

Полученную газообразную смесь углеводорода/водорода переносят в один или более последовательных реакторов меньшего давления. Реакторы меньшего давления имеют более высокие связанные величины ПТР, обеспечивающие дальнейшее превращение газообразного углеводорода в газообразный водород и графитовый углерод. Когда в каждом реакторе обеспечивают не участвовавший в реакции катализатор, заявитель называет такое расположение параллельным газовым реактором различного давления (параллельный газовый РРД).

Во второй форме настоящего изобретения при применении множества последовательно расположенных реакторов, выполненных с возможностью протекания катализатора между реакторами, в каждом реакторе обеспечивают не участвовавший в реакции газообразный углеводород. В указанном расположении не участвовавший в реакции газообразный углеводород непрерывно протекает через реактор. Не участвовавший в реакции катализатор обеспечивают в реакторе с наименьшим давлением, в котором протекает каталитическое превращение метана с образованием частично деактивированного катализатора. Частично деактивированный катализатор переносят в следующий реактор более высокого давления для дальнейшего каталитического превращения метана. Более высокое давление в реакторе обеспечивает возможность дальнейшей деактивации катализатора. Перенос частично деактивированного катализатора повторяют во множестве реакторов с увеличивающимся давлением. Когда в каждом реакторе обеспечивают не участвовавший в реакции газообразный углеводород, заявитель называет такое расположение параллельным катализаторным реактором различного давления (параллельный катализаторный РРД).

В третьей форме настоящего изобретения множество реакторов повышенного давления расположены последовательно и выполнены с возможностью протекания одновременно газообразного углеводорода и катализатора между реакторами в противоположных направлениях. В указанном расположении не участвовавший в реакции катализатор обеспечивают в реакторе с наименьшим давлением и не участвовавший в реакции газообразный углеводород обеспечивают в реакторе с наибольшим давлением. Катализатор переносят между камерами в направлении увеличения давления, в противотоке по отношению к потоку газа между камерами. Заявитель называет такое расположение противоточным реактором различного давления (противоточным РРД). Частично деактивированный катализатор сохраняет активность в реакторах большего давления, и полученный графитовый продукт имеет большую чистоту (в мас.%) с соответствующим более высоким значением.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что расположение противоточного РРД обеспечивает возможность более полной конверсии газообразного углеводорода и получения графитового углеродного продукта большей чистоты. Поскольку в параллельных газовых РРД отсутствует поток катализатора или в параллельных катализаторных РРД отсутствует поток газа, дизайн указанных реакторов значительно проще по сравнению с противоточным РРД.

В одной из форм настоящего изобретения способ выполнен с возможностью преимущественного получения высокой чистоты водорода или графитового углерода. Как понятно специалисту в данной области техники, оба продукта, водород и графитовый углерод, всегда получают в постоянном отношении 1:3 (водород к графитовому углероду) по массе, как предписывает стехиометрия реакции. Несмотря на это, можно сделать акцент на увеличении чистоты одного из продуктов по сравнению с другим.

В одной из форм настоящего изобретения способ, выполненный с возможностью предпочтительного получения водорода большей чистоты, включает

приведение в контакт катализатора и газообразного углеводорода при температуре от 800 до 900°C и атмосферном давлении для каталитического превращения по меньшей мере части газообразного углеводорода в водород и графитовый углерод.

Предпочтительно указанный способ проводят в одном реакторе кипящего слоя.

Если предпочтительной является большая чистота водорода, следует сделать акцент на условиях, увеличивающих эффективность конверсии метана. Для большей чистоты водорода в одностадийном реакторе это подразумевает обычно меньшие давления и большие температуры, что приводит к наивысшей конверсии, диктуемой термодинамикой. Платой за большую конверсию является больший расход катализатора и меньшая чистота графита, в результате меньшего выхода на единицу катализатора.

В одной из форм настоящего изобретения способ, выполненный с возможностью предпочтительного получения графитового углерода большей чистоты, включает

приведение в контакт катализатора и газообразного углеводорода при температуре от 650 до 950°C и давлении от 2 до 100 бар для каталитического превращения по меньшей мере части газообразного углеводорода в водород и графитовый углерод.

Предпочтительно указанный способ проводят в реакторе кипящего слоя.

Если предпочтительной является большая чистота графитового углерода, следует сделать акцент на условиях, увеличивающих эффективность катализатора. Качество графита зависит от чистоты по отношению к неуглеродным включениям и от степени кристалличности. Для большей чистоты графитового углерода в одностадийном реакторе это подразумевает обычно больший диапазон температур и более высокие давления, что обеспечивает возможность наивысшей эффективности катализатора.

Согласно другому аспекту настоящего изобретения предложен способ обогащения содержащей ка-

талитический металл руды, включающий приведение в контакт при температуре от 600 до 1000°C содержащей каталитический металл руды и газообразного углеводорода с образованием соединения металла, покрытого углеродом.

Предпочтительно давление превышает атмосферное давление.

В одной из форм настоящего изобретения соединение металла, покрытого углеродом, представляет собой соединение металла, покрытого графитом.

В одной из форм настоящего изобретения стадия "приведение в контакт при температуре от 600 до 1000°C содержащей каталитический металл руды и газообразного углеводорода с образованием покрытого углеродом соединения металла", в частности, включает стадии:

восстановление по меньшей мере части содержащей каталитический металл руды до соединения каталитического металла;

разложение газообразного углеводорода с образованием газообразного водорода и промежуточного соединения карбида каталитического металла;

осаждение графитового углерода на поверхности каталитического металла.

Не желая ограничиваться кокой-либо теорией, заявитель полагает, что сила, обусловленная осаждением графитовых слоев на поверхности каталитических компонентов, является достаточной для отламывания покрытых частиц катализатора от оставшейся рудной породы. После разламывания каталитических частиц воздействию газообразного углеводорода подвергаются дополнительные каталитические компоненты руды.

В одной из форм настоящего изобретения содержащая каталитический металл руда представляет собой железную руду.

Как обсуждалось ранее, соединение металла в железной руде катализирует реакцию разложения. Большая часть железа в земной коре находится в форме так называемого "железистого кварцита (BIF)", состоящего из слоев железа, разделенных слоями не содержащих железа минералов, обычно SiO_2 . Выгода указанного расположения заключается в том, что газ всегда имеет доступ к слоям железа, поскольку они никогда полностью не окружены не содержащими железа минералами. Кроме того, железная руда имеет относительно высокое содержание железа. Напротив, каталитические элементы в других рудах содержатся в слишком низкой концентрации и не разделены на слои, благодаря чему часто окружены некаталитическими соединениями, и перерабатываемые газы не способны вступать в контакт и взаимодействовать с указанными соединениями.

В одной из форм настоящего изобретения способ осуществляют в порошковом реакторе повышенного давления. Предпочтительно осуществляют контакт содержащей каталитический металл руды с газообразным углеводородом в порошковом реакторе повышенного давления для получения покрытых графитом частиц металла нано/микронного размера. Преимущественно более крупные (>1 мм) некаталитические примеси пустой породы остаются неизменными. Благодаря разнице в размерах можно применять физическое разделение для отделения покрытых графитом частиц металла от пустой породы.

В одной из форм настоящего изобретения порошковый реактор представляет собой реактор кипящего слоя. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что преимущество применения реактора кипящего слоя заключается в одновременном отделении покрытых графитом частиц металла нано/микронного размера от более крупной пустой породы во время обогащения. Меньшие частицы покрытого графитом металла захватываются потоком газа и удаляются из реактора с указанным потоком газа, в то время как большие частицы пустой породы остаются в реакторе. В одной из форм настоящего изобретения меньшие частицы покрытого графитом металла удаляют из потока газа при помощи устройства для разделения газа и твердого вещества, которое обеспечивает возможность оседания твердых частиц. Пустую породу можно непрерывно удалять из порошкового реактора под действием силы тяжести, с периодической выгрузкой.

В одной из форм настоящего изобретения стадию "приведение в контакт при температуре от 600 до 1000°C содержащей каталитический металл руды и газообразного углеводорода с образованием соединения металла, покрытого углеродом", предпочтительно проводят при температуре от 700 до 950°C.

В одной из форм настоящего изобретения стадию "приведение в контакт при температуре от 600 до 1000°C содержащей каталитический металл руды и газообразного углеводорода с образованием соединения металла, покрытого углеродом", предпочтительно проводят при температуре от 800 до 900°C.

В одной из форм настоящего изобретения стадию "приведение в контакт при температуре от 600 до 1000°C содержащей каталитический металл руды и газообразного углеводорода с образованием соединения металла, покрытого углеродом", предпочтительно проводят при температуре от 650 до 750°C.

В одной из форм настоящего изобретения стадию "приведение в контакт при температуре от 600 до 1000°C содержащей каталитический металл руды и газообразного углеводорода с образованием соединения металла, покрытого углеродом", проводят при давлении от 0 бар до 100 бар.

В одной из форм настоящего изобретения стадию "приведение в контакт при температуре от 600 до 1000°C содержащей каталитический металл руды и газообразного углеводорода с образованием соединения металла, покрытого углеродом", проводят при давлении от 0 до 50 бар.

В одной из форм настоящего изобретения стадию "приведение в контакт при температуре от 600 до 1000°C содержащей каталитический металл руды и газообразного углеводорода с образованием соединения металла, покрытого углеродом", проводят при давлении от 0 до 20 бар.

В одной из форм настоящего изобретения стадию "приведение в контакт при температуре от 600 до 1000°C содержащей каталитический металл руды и газообразного углеводорода с образованием соединения металла, покрытого углеродом, " проводят при давлении от 0 до 10 бар.

В одной из форм настоящего изобретения графит удаляют из покрытого графитом соединения металла путем приведения в контакт при температуре от 700 до 900°C покрытого графитом соединения металла с газообразным водородом. Предпочтительно стадию приведения в контакт при температуре от 700 до 900°C покрытого графитом соединения металла с газообразным водородом осуществляют в восстановительном реакторе повышенного давления.

В одной из форм настоящего изобретения удаление графита из покрытых графитом соединений металла осуществляют в восстановительном реакторе повышенного давления при давлении от 0 до 100 бар. Авторы настоящего изобретения понимают, что более высокие давления благоприятствуют удалению графита. В предпочтительной форме настоящего изобретения удаление графита из покрытых графитом соединений металла осуществляют в восстановительном реакторе повышенного давления при давлении от 10 до 20 бар.

На стадии приведения в контакт при температуре от 700 до 900°C покрытого графитом соединения металла с газообразным водородом образуется метан. В одной из форм настоящего изобретения метан повторно используют для получения водорода. В частности, стадия повторного использования метана включает приведение в контакт при температуре от 600 до 1000°C низкосортного катализатора железной руды и метана для каталитического превращения по меньшей мере части метана в водород и графитовый углерод.

В одной из форм настоящего изобретения водород, полученный на стадии повторного использования метана, применяют на стадии приведения в контакт при температуре от 700 до 900°C покрытого графитом соединения металла с газообразным водородом для удаления графита из покрытого графитом соединения металла.

При обогащении железной руды удаление графита в реакции восстановления оставляет соединения металла в высокочистой форме, часто в виде металлического железа.

Краткое описание чертежей

Дополнительные признаки настоящего изобретения более полно описаны в следующем описании некоторых неограничительных вариантов реализации настоящего изобретения. Настоящее описание включено только с целью приведения примеров настоящего изобретения. Его не следует понимать как ограничение широкого краткого описания, раскрытия или описания настоящего изобретения, приведенного выше. Настоящее описание будет приведено со ссылками на прилагаемые чертежи.

На фиг. 1 показано схематичное представление способа получения водорода и графита в противоточном РРД согласно настоящему изобретению.

На фиг. 2 показано схематичное представление способа получения водорода и графита в параллельном газовом РРД согласно настоящему изобретению.

На фиг. 3 показано схематичное представление способа получения водорода и графита в параллельном катализаторном РРД согласно настоящему изобретению.

Фиг. 4 представляет собой схематичное представление способа обогащения содержащей каталитический металл руды согласно первому варианту реализации.

Фиг. 5 представляет собой графическое представление данных рентгеноструктурного анализа оксидов железа аналитической степени чистоты и образцов катализатора железной руды.

Фиг. 6 представляет собой графическое представление чистоты углерода (мас.%) и выхода углерода (граммы углерода на грамм железа - GC/GFe) после реакции с катализаторами оксида железа.

Фиг. 7 представляет собой схематическое изображение трехстадийной каскадной противоточной системы.

На фиг. 8 показано схематичное представление условий эксперимента, применяемых для испытания на конверсию метана в системе РРД, включающей 3 последовательно расположенных реактора с неподвижным слоем.

Фиг. 9 представляет собой графическое представление результатов по конверсии метана на гематитовом катализаторе для различных реакционных давлений.

Фиг. 10 представляет собой графическое представление чистоты углерода (мас.%) и выхода углерода (граммы углерода на грамм железа - GC/GFe) реакции с гематитовым катализатором для различных реакционных давлений.

Фиг. 11 представляет собой схематическое представление переменных для расчета массового ба-

ланса в системе противоточных РРД.

Фиг. 12 представляет собой графическое представление результатов расчета массового баланса для обоих вариантов, противоточного РРД и параллельного РРД, показывающее массовый расход катализатора, необходимый для сбалансированной системы с производительностью по водороду 2000 м³/ч.

Подробное описание предпочтительных вариантов реализации настоящего изобретения

Специалисты в данной области техники поймут, что изобретение, описанное в настоящей заявке, допускает изменения и модификации, отличающиеся от конкретно описанных. Настоящее изобретение включает все такие изменения и модификации. Также настоящее изобретение включает все стадии, признаки, состав и соединения, упоминаемые или указанные в настоящем описании, по отдельности или совместно, и любые и все комбинации или любые две или более стадий или признаков.

Каждый документ, ссылка, заявка на патент или патент, на которые ссылаются в настоящем тексте, однозначно полностью включены в настоящее описание посредством ссылки, что означает, что их следует читать и рассматривать при чтении как часть настоящего текста. Документ, ссылку, заявку на патент или патент, на которые ссылаются в настоящем тексте, не повторяют в настоящем тексте исключительно с целью краткости. Никакие из цитируемых материалов или информации, содержащейся в указанных материалах, не следует при этом понимать как составляющие часть общеизвестного знания.

Инструкции производителя, описания, технические характеристики продукции и спецификации для любых продуктов, упомянутых в настоящем описании или в любом документе, включенном в настоящее описание посредством ссылки, также включены в настоящее описание посредством ссылки и могут применяться при практической реализации настоящего изобретения.

Объем настоящего изобретения не ограничен конкретными описанными вариантами реализации. Указанные варианты реализации служат исключительно в качестве примеров. Функционально эквивалентные продукты, составы и способы, несомненно, входят в объем настоящего изобретения.

Настоящее изобретение может включать один или более диапазонов значений (например, размер, концентрация, и т.д.). Диапазон значений будут понимать как включающий все значения внутри диапазона, включая значения, определяющие диапазон, и значения, прилегающие к диапазону, которые приводят к одинаковому или по существу одинаковому результату, как и значения, непосредственно соседствующие со значением, определяющим границу диапазона.

В настоящем описании, если контекстом явно не предписывается иное, слово "содержать" или его варианты, такие как "содержит" или "содержащий", следует понимать как включение указанного целого числа или группы целых чисел, но не исключение другого целого числа или группы целых чисел.

Другие определения избранных терминов, применяемых в настоящем описании, можно найти в подробном описании настоящего изобретения. Если не указано иное, все прочие научные и технические термины, применяемые в настоящем описании, имеют те же значения, которые обычно понимает средний специалист в той области техники, к которой относится настоящее изобретение.

Ниже будут описаны признаки настоящего изобретения со ссылками на следующее неограничительное описание и примеры.

В целом, настоящее изобретение относится к способу получения водорода и графитового углерода из газообразного углеводорода. В частности, настоящее изобретение относится к способу каталитического превращения газообразного углеводорода в водород и графитовый углерод с использованием низкосортного железосодержащего катализатора.

Газообразный углеводород может представлять собой любой поток газа, содержащий легкие углеводороды. Иллюстративные примеры газообразного углеводорода включают, без ограничения, природный газ, газ угольных пластов, свалочный газ и биогаз. Состав газообразного углеводорода может значительно варьироваться, но в общем случае он содержит один или более легких углеводородов из группы, включающей метан, этан, этилен, пропан и бутан.

В предпочтительном варианте реализации настоящего изобретения газообразный углеводород представляет собой природный газ.

Способ получения водорода и графитового углерода из природного газа включает приведение в контакт при температуре от 600 до 1000°C катализатора и газообразного углеводорода для каталитического превращения по меньшей мере части газообразного углеводорода в водород и графитовый углерод,

где катализатор представляет собой низкосортный оксид железа.

На фиг. 1 описан способ 10 в противоточном РРД с использованием трех реакторов кипящего слоя для получения водорода 12 и графитового углерода 14 из газообразного углеводорода, например природного газа 16.

В варианте реализации, показанном на фиг. 1, в способе применяют три реактора, действующих при различных давлениях, реактор высокого давления 18 при 18 бар, реактор среднего давления 20 при 6 бар и реактор низкого давления 22 при 1 бар. Температура в каждом реакторе составляет 850°C. Реакторы 18, 20 и 22 расположены последовательно, с возможностью переноса водорода и непрореагировавшего природного газа между соседними реакторами, т.е. из реактора высокого давления 18 в реактор среднего

давления 20 и из реактора среднего давления 20 в реактор низкого давления 22.

В каждый из реакторов 22, 20 и 18 помещают катализатор - низкосортный оксид железа, например железную руду 24", 24' и 24. 24 представляет собой свежий, не участвовавший в реакции катализатор, и 24', 24" использованы в возрастающей степени, с возрастающим количеством присоединенного графитового углерода и уменьшающейся оставшейся общей каталитической активностью. Поток 14 содержит лишь следовые количества полностью израсходованного катализатора, в то время как основную часть (>90 мас.% при температуре реакции 850°C) указанного потока составляет графитовый углерод.

Количество катализатора, необходимого для указанной реакции, зависит от требуемого количества водорода, условий способа и типа катализатора. Для установки, выпускающей 2000 м³/ч водорода, действующей в вышеуказанных условиях с 3 реакторами, требуется приблизительно 14 кг/ч железа.

Природный газ 16 направляют через реакторы последовательно, от реактора высокого давления 18 в реактор среднего давления 20 и реактор низкого давления 22. В каждом реакторе часть природного газа превращается в водород, при этом каждый последующий поток газа 28, 30, 12 содержит более высокую долю водорода. Свежий природный газ 16 вначале вступает в контакт с катализатором 24" в реакторе высокого давления 18 при температуре 850°C и давлении 18 бар для превращения части природного газа в водород, то есть соответствующий поток газа 28 представляет собой смесь, состоящую из водорода и непрореагировавшего природного газа. В этом реакторе также осаждается некоторое количество графитового углерода на катализаторе 24", внося вклад в общее содержание графитового углерода в потоке 14.

Поток газа 28 передают в реактор среднего давления 20, где происходит контакт с катализатором 24' при температуре 850°C и давлении 6 бар для превращения природного газа в водород и углерод. Меньшее давление в реакторе среднего давления 20 способствует превращению потока газа 28, внося вклад в общий поток водорода 12. В указанном способе графитовый углерод осаждается на катализаторе 24' и вносит вклад в общий поток графитового углерода 14. Часть природного газа в потоке газа 28 остается непрореагировавшей и смешивается с полученным газообразным водородом с образованием потока газа 30.

Поток газа 30 передают в реактор низкого давления 22, где происходит контакт с катализатором 24 при температуре 850°C и давлении 1 бар (атмосферное давление). Меньшее давление в реакторе низкого давления 22 смещает термодинамическое равновесие реакции в сторону реакции разложения, обеспечивая возможность более полного превращения второго потока газа 30 в углерод и газообразный водород. В указанном способе графитовый углерод осаждается на катализаторе 24 и вносит вклад в общий поток графитового углерода 14. Этот реактор также вносит вклад в газообразный водород в общем потоке водорода 12, который выходит из реактора для применения или дальнейшей переработки.

Теоретические эмпирические расчеты показывают, что реакторы 18, 20, 22 имеют эффективность конверсии 54%, 75% и 94% соответственно, и соответствующие потоки газа 28, 30 и 12 имеют концентрации водорода 70, 86 и 97 мас.% соответственно.

Доля графитового углерода в потоках оксида железа 24, 24', 24" и 14 составляет 0%, 91%, 95%, 98% соответственно.

В варианте реализации на фиг. 1, когда природный газ 16 вступает в контакт с катализатором 24 при высокой температуре с образованием газообразного водорода 12 и углерода 14, катализатор 24 объединяется с образованием частично деактивированного катализатора 24'. Частично деактивированный катализатор 24' переносят между реакторами в противотоке по отношению к потоку природного газа 16. Катализатор 24 вводят в реактор наименьшего давления 22 и последовательно передают в реакторы большего давления. Частично деактивированный катализатор 24' будет, таким образом, сохранять активность в реакторе более высокого давления 20, и полученный графитовый углерод 14 имеет более высокую чистоту по углероду (в мас.%) с соответственно большим значением.

На фиг. 2 показан способ 50 параллельного газового РРД. Способ 50 параллельного газового РРД включает общие признаки со способом 10 противоточного РРД, и аналогичные обозначения соответствуют аналогичным деталям.

В варианте реализации, показанном на фиг. 2, в способе применяют три реактора, действующих при различных давлениях, реактор высокого давления 18 при 18 бар, реактор среднего давления 20 при 6 бар и реактор низкого давления 22 при 1 бар. Температура в каждом реакторе составляет 850°C. Реакторы 18, 20 и 22 расположены последовательно, с возможностью переноса непрореагировавшего природного газа между соседними реакторами, т.е. из реактора высокого давления 18 в реактор среднего давления 20 и из реактора среднего давления 20 в реактор низкого давления 22.

В каждый из реакторов 22, 20 и 18 соответственно помещают катализатор железную руду 52. В отличие от показанного выше способа 10 противоточного РРД, в каждом реакторе 22, 20 и 18 обеспечивают не участвовавший в реакции катализатор 52 перед осуществлением контакта с газообразным углеводородом.

Количество катализатора, необходимого для указанной реакции, зависит от требуемого количества водорода, условий способа и типа катализатора. Для установки, выпускающей 2000 м³/ч водорода, дей-

ствующей в вышеуказанных условиях с 3 реакторами, требуется приблизительно 27 кг/ч железа.

Природный газ 16 направляют через реакторы последовательно, от реактора высокого давления 18 в реактор среднего давления 20 и реактор низкого давления 22. В каждом реакторе часть природного газа превращается в водород, при этом каждый последующий поток газа 28, 30, 12 содержит более высокую долю водорода. Свежий природный газ 16 вначале вступает в контакт при температуре 850°C и давлении 18 бар с катализатором 34 в реакторе высокого давления 18 для превращения части природного газа в водород, с образованием потока газа 28, который представляет собой смесь, состоящую из водорода и непрореагировавшего природного газа. Также осаждается графит на катализаторе 34, обеспечивая частичный поток графита 54.

Поток газа 28 передают в реактор среднего давления 20, где происходит контакт при температуре 850°C и давлении 6 бар с катализатором 52, для превращения природного газа в водород и углерод. Меньшее давление в реакторе среднего давления 20 способствует дальнейшему превращению потока газа 28, внося вклад в общий поток водорода 12. В указанном способе графитовый углерод осаждается на катализаторе 52, обеспечивая частичный поток графита 56. Часть природного газа в потоке газа 28 остается непрореагировавшей и смешивается с полученным газообразным водородом с образованием потока газа 30.

Поток газа 30 передают в реактор низкого давления 22, где происходит контакт при температуре 850°C и давлении 1 бар (атмосферное давление), с катализатором 52. Меньшее давление в реакторе низкого давления 22 смещает термодинамическое равновесие реакции в сторону реакции разложения, обеспечивая возможность более полного превращения второго потока газа 30 в углерод и газообразный водород. В указанном способе графитовый углерод осаждается на катализаторе 52, обеспечивая частичный поток графита 58. Этот реактор также вносит вклад в газообразный водород в общем потоке водорода 12, который выходит из реактора для применения или дальнейшей переработки.

Частичные потоки графита 54, 56 и 58 содержат смесь непрореагировавшей железной руды и графитового материала. При данных различных давлениях в каждом из реакторов 22, 20 и 18 каждый частичный поток графита будет иметь различные степени конверсии. Частичный поток графита 58 будет иметь наибольшее количество примесей в железе, после него следует частичный поток графита 56, а затем частичный поток графита 54.

Эмпирически установлено, что реакторы 18, 20, 22 имеют эффективность конверсии 54%, 75% и 94% соответственно, и соответствующие потоки газа 28, 30 и 12 имеют концентрации водорода 70, 86 и 97 мас.% соответственно.

На фиг. 3 показан способ 60 параллельного катализаторного РРД. Способ 60 параллельного катализаторного РРД включает общие признаки со способом 10 противоточного РРД, и аналогичные обозначения соответствуют аналогичным деталям.

В варианте реализации, показанном на фиг. 3, в способе применяют три реактора, действующих при различных давлениях, реактор высокого давления 18 при 18 бар, реактор среднего давления 20 при 6 бар и реактор низкого давления 22 при 1 бар. Температура в каждом реакторе составляет 850°C.

В каждый из реакторов 18, 20 и 22 соответственно помещают катализатор - низкосортный оксид железа, например железную руду 24", 24' и 24. 24 представляет собой свежий, не участвовавший в реакции катализатор, и 24', 24" использованы в возрастающей степени, с возрастающим количеством присоединенного графитового углерода и уменьшающейся оставшейся общей каталитической активностью. Поток 14 содержит лишь следовые количества полностью израсходованного катализатора, в то время как основную часть (>90 мас.% при температуре реакции 850°C) указанного потока составляет графит.

Реакторы 18, 20 и 22 расположены последовательно, с возможностью переноса катализатора 24", 24' и 24 между соседними реакторами, т.е. из реактора низкого давления 22 в реактор среднего давления 20 и из реактора среднего давления 20 в реактор высокого давления 18.

В отличие от показанного выше способа 10 противоточного РРД, не участвовавший в реакции природный газ 16 обеспечивают в каждом реакторе 22, 20 и 18.

В варианте реализации, показанном на фиг. 3, когда природный газ 16 вступает в контакт с катализатором 24 при высокой температуре с образованием газообразного водорода 12 и углерода 14, катализатор 24 обедняется, образуя частично деактивированный катализатор 24'. Частично деактивированный катализатор 24', 24" переносят между реакторами. Катализатор 24 вводят в реактор наименьшего давления 22 и последовательно передают в реакторы большего давления 20, 18. Частично деактивированный катализатор 24' будет, таким образом, сохранять активность в реакторе более высокого давления 20, и полученный графитовый углерод 14 имеет более высокую чистоту по углероду (в мас.%) с соответственно большим значением.

Природный газ 16 вступает в контакт с катализатором 24 в реакторе низкого давления 22 при температуре 850°C и давлении 18 бар для превращения части природного газа 16 в водород, с образованием потока газа 68, представляющего собой смесь, состоящую из водорода и непрореагировавшего природного газа. Графитовый углерод осаждается на катализаторе 24 с образованием катализатора 24', вносящего вклад в общее содержание графитового углерода в потоке 14.

Природный газ 16 вступает в контакт с катализатором 24' в реакторе среднего давления 20 при температуре 850°C и давлении 6 бар для превращения природного газа 16 в водород и углерод, с образованием потока газа 64, представляющего собой смесь, состоящую из водорода и непрореагировавшего природного газа. Графитовый углерод осаждается на катализаторе 24' с образованием катализатора 24", вносящего вклад в общее содержание графитового углерода в потоке 14.

Природный газ 16 вступает в контакт с катализатором 24" в реакторе высокого давления 18 при температуре 850°C и давлении 18 бар для превращения части природного газа 16 в водород, с образованием потока газа 62, представляющего собой смесь, состоящую из водорода и непрореагировавшего природного газа. Графитовый углерод осаждается на катализаторе 24" с образованием катализатора графитового углерода 14.

На фиг. 4 описан способ 100 обогащения содержащей каталитический металл руды, например железной руды 102.

Низкосортную железную руду 102 пропускают через промежуточный бункер 104 в порошковый реактор 106. В порошковом реакторе 106 железная руда 102 вступает в контакт при температуре 850°C и давлении от 10 до 20 бар с газообразным углеводородом 108 с образованием потока покрытого графитом железа 110 и потока отходов 112, содержащего более крупные (>1 мм) частицы пустой породы. Различие в размерах частиц между потоком покрытого графитом железа 110 и потоком отходов 112 вызывает разделение потоков. Поток покрытого графитом железа 110 пропускают через устройство для разделения газа и твердого вещества 114 для отделения потока газа 116 от потока твердого вещества 118, который направляют в восстановительный реактор 120.

В восстановительном реакторе 120 поток твердого вещества 118, состоящий из частиц покрытого графитом железа, вступает в контакт с потоком газообразного водорода 122 при температуре от 800 до 900°C и давлении от 10 до 20 бар для удаления углеродного покрытия, в результате остается поток концентрата железа 124. В реакции также образуется поток газообразного метана 126, который возвращают в другие части способа. В варианте реализации, показанном на фиг. 2, поток газообразного метана 126 вступает в контакт при температуре от 800 до 900°C с дополнительной железной рудой 102, пропущенной через промежуточный бункер 130 в водородный реактор 127 для получения газообразного водорода 122 и графитового порошка 128. Как показано на фиг. 4, газообразный водород 122 возвращают обратно в восстановительный реактор 120.

Примеры

Пример 1

Применение железной руды в качестве катализатора для экономичного получения водорода и графита посредством термокаталитического разложения метана.

Подробности эксперимента.

Согласно настоящему изобретению предложен способ, обеспечивающий возможность применения низкосортного оксида железа в качестве катализатора для разложения метана. Для демонстрации каталитической активности катализатора низкосортного оксида железа согласно настоящему изобретению образцы низкосортного оксида железа сравнивали с образцами высокосортного оксида железа. Испытывали два типа высокосортного оксида железа: гематит (99%, <5 мкм, Sigma-Aldrich) и магнетит (95%, <5 мкм, Sigma-Aldrich); и два образца железной руды: гематитовая руда (месторождение Pilbara) и гетитовая руда (месторождение Yandi). Образцы руды измельчали до размера <150 мкм и никак больше не обрабатывали. Данные по составу "как получено", распределению частиц по размерам и удельной поверхности всех образцов подробно указаны в табл. 1.

Таблица 1. Данные о составе, размере частиц и удельной поверхности образцов оксида железа

Тип оксида железа	Fe %	P %	Si %	Al %	Ca оксид %	Mn оксид %	Mg оксид %	Ti диоксид %	S %	K оксид %	Cl %	Сумма оксидов %	D ₁₀ мкм	D ₅₀ мкм	D ₉₀ мкм	Удельная поверхность м ² /г
Fe ₂ O ₃ аналитический чистоты	69,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30,1	0,2	0,4	1,65	5,37
Fe ₃ O ₄ аналитический чистоты	72,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	27,7	0,17	1,42	3,24	6,24
Гематитовая руда (Pilbara)	62,9	0,1	4,0	2,2	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	30,5	3,2	44,5	141,0	7,62
Гетитовая руда (месторождение Yandi)	57,9	0,0	5,5	1,4	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	34,9	3,1	47,8	156,8	29,76

Каждый образец помещали в отдельный одностадийный реактор. Реакторы представляли собой

вертикальные трубчатые реакторы из нержавеющей стали, диаметром 1/2" (SS316 Swagelok), с внутренней футеровкой кварцевой трубкой диаметром 3/8". Внутренняя футеровка кварцевыми трубками снижала каталитическое действие стенок реактора из нержавеющей стали путем ограничения контакта с реагирующим газообразным метаном. 20 г каталитических образцов находились в кварцевых камерах "пробирочного типа" диаметром 3/8".

Графики рентгеноструктурного анализа образцов катализатора высокосортного оксида железа, а именно аналитической чистоты (гематит и магнетит), и образцов катализатора низкосортного оксида железа (гематитовая руда и гетитовая руда) показаны на фиг. 5.

Каждый образец взаимодействовал в диапазоне температур 750-950°C с 10 см³/мин чистого метана (сверхвысокой чистоты, UHP), реакционное давление составляло 1-9 бар (абсолютное). После завершения деактивации (приблизительно 19 ч) реакцию останавливали и охлаждали образцы в потоке 20 см³/мин чистого азота (UHP). Полученный углерод (и включенные частицы катализатора) взвешивали для определения общего выхода углерода на грамм применяемого железосодержащего катализатора.

На фиг. 6 показаны результаты указанных экспериментов в условиях реакции 850°C при атмосферном давлении. Полученные результаты показывают, что образцы низкосортного оксида железа обладают почти такими же характеристиками, что и высокосортные оксиды, выход углерода варьируется в диапазоне от 9,2 до 8,9 г углерода на грамм железа при чистоте углерода от 90 до 89 мас.% соответственно. Показано, что полученные значения тесно коррелируют со значениями, полученными в количественном рентгеноструктурном анализе, с разницей менее 2% (показаны незакрашенными знаками на фиг. 6).

Как понятно специалисту в данной области техники, традиционным способом повышения эффективности катализатора является достижение очень высокой чистоты катализатора для увеличения активной области. Катализаторы оксида железа, такие как испытанные образцы высокосортного оксида железа, необходимо специально синтезировать для достижения чистоты >99%. Результаты проведенного эксперимента показывают, что определенные условия способа согласно настоящему изобретению обеспечивают возможность применения низкосортного катализатора при сохранении высоких коэффициентов конверсии и выхода.

Пример 2.

Термокаталитическое разложение метана с использованием противоточного РРД.

Противоток.

Трехреакторную систему противоточного РРД устанавливали в каскадном расположении, как схематически показано на фиг. 7.

Экспериментальную оценку системы противоточного РРД проводили в статичной (не постоянного действия) системе. Оценку проводили, испытывая влияние давления на эффективность конверсии метана и выход углерода. Полученные результаты подтвердили, что увеличение давления снижало конверсию метана и повышало выход углерода, и напротив, меньшее давление повышало конверсию метана и снижало общий выход углерода.

Подробности эксперимента.

Влияние реакционного давления на предел конверсии метана.

Сборка реактора включала три независимых стадии реакторов (3×1/2" OD 316SS Swagelok, 700 мм длиной) с различными установленными обратными давлениями (12 бар, 4 бар и атмосферное) и изотермической температурой 850°C. Вместо последовательного соединения реакторов в каждый реактор подавали сырье и анализировали независимо, для оценки индивидуальных характеристик. Состав подаваемого газа в каждом реакторе имитировал их последовательную работу, причем каждый реактор действовал при теоретической максимально возможной конверсии при реакционном давлении (табл.2). Характеристики каждой стадии определяли, изучая выходящий из каждого реактора поток при помощи газового хроматографа (ГХ). Схема указанного способа показана на фиг. 8. Применяли избыточное количество оксида железа для имитации условий постоянного потока катализатора в данной статической системе для обеспечения возможности кратковременного представления ожидаемого непрерывного действия в стационарном состоянии.

Таблица 2. Условия способа для экспериментального запуска РРД

Стадия реактора	R1	R2	R3
Давление (бар)	1	4	12
Температура (°C)	850	850	850
Теоретический ПТР (%)	91,9	72,3	54,4
Расход вводимого метана (см³/мин)	2,8	4,8	10
Расход вводимого водорода (см³/мин)	14,4	10,4	0

Результаты, полученные в указанном эксперименте, показаны на фиг. 9, находятся в хорошей корреляции с теоретическими ожиданиями и подтверждают теорию. Все три стадии реакции хорошо коррелируют с ожидаемым теоретическим пределом термодинамического равновесия (показан пунктиром) в течение промежутка времени более 20 ч, после чего реакцию останавливали. Ясно, что высокая концентрация водорода не влияет на способность реакции достигать значений конверсии, соответствующих пределу термодинамического равновесия при использовании системы РРД.

Полученные результаты показывают, что система непрерывного РРД может поддерживать стабильные значения конверсии, соответствующие пределу термодинамического равновесия, независимо от содержания водорода.

Влияние давления на выход продукта.

Влияние реакционного давления испытывали с использованием 20 мг катализатора, с интервалом давления 1 бар, все остальные условия реакции соответствовали условиям предыдущих экспериментов (а именно 850°C, 20 см³/мин метана, автовосстановление, длительность 19 ч).

Полученные результаты показали положительную линейную зависимость общего выхода углерода от реакционного давления. Показанный на фиг. 10 профиль показывает, что выход углерода на грамм железа возрастает с ~9 г до 22 г в диапазоне давлений от атмосферного давления до 9 бар абсолютного, с чистотой углерода ~90-96% соответственно.

Эмпирические расчеты расхода катализатора.

Общая рентабельность систем РРД зависит от баланса массовых расходов. Это особенно важно для противоточного РРД по причине строгой взаимосвязи массового расхода катализатора и (1) числа стадий реакторного давления, (2) диапазона давлений и (3) профиля производительности катализатора по углероду. Осуществляли эмпирические расчеты массового баланса для определения рентабельности достигнутого баланса.

Расход катализатора для каждого реактора можно определить путем деления скорости отложения углерода на эффективность катализатора для каждого реактора; обе указанные величины связаны с диапазоном давления в реакторе.

$$\dot{M}_{cat(Rn)} = \frac{\dot{M}_{c(Rn)}}{\Delta C_{(Rn)}}$$

где

$\dot{M}_{cat(Rn)}$ представляет собой массовый расход катализатора, $\dot{M}_{c(Rn)}$ представляет собой скорость отложения углерода и $\Delta C_{(Rn)}$ представляет собой эффективность катализатора в реакторе "R_n".

Параллельный РРД.

Преимущество параллельных РРД заключается в простоте конструкции и меньшем числе ограничений, определяющих число стадий и пределы давления.

Противоточный РРД.

Наибольшим ограничением для противоточного расположения РРД является балансировка массового расхода катализатора между всеми стадиями реакторов для обеспечения возможности непрерывного действия. Расход катализатора, необходимый на каждой стадии, зависит от (1) числа стадий реакторов и (2) профиля производительности катализатора по углероду в зависимости от давления. Указанное рав-

новесие проиллюстрировано на фиг. 11.

Целью проведенных расчетов было определение числа стадий давления для балансировки расхода катализатора между всеми стадиями, для данного профиля производительности катализатора по углероду и температуры реакции (при допущении об изотермических условиях).

Если установить массовый расход катализатора так, чтобы он полностью деактивировался на выходе из каждой стадии реактора, производительность катализатора на каждой стадии представляет собой разность между общей производительностью катализатора при реакторном давлении и при давлении в соседнем реакторе с меньшим давлением:

$$\Delta C_{Rn} = C_n - C_{n-1}$$

где "n" представляет собой номер реактора (n=1 - реактор с наименьшим давлением).

Тогда расход катализатора на каждой стадии реактора составит:

$$\dot{M}_{cat(Rn)} = \frac{\left(\frac{P}{RT}\right)_{STP} \cdot \dot{Q}_{CH_4(I)} \cdot [\xi_{Rn} - \xi_{Rn+1}] \cdot 12}{\left[\alpha \cdot \frac{K_T}{4} \cdot \left(\frac{1}{\xi_{Rn}^2} - 1\right) + \beta \right] - \left[\alpha \cdot \frac{K_T}{4} \cdot \left(\frac{1}{\xi_{Rn-1}^2} - 1\right) + \beta \right]}$$

где P, R и T представляют собой давление при н.у., газовую постоянную и температуру соответственно,

$\dot{Q}_{CH_4(I)}$ представляет собой начальный расход метана, ξ_{Rn} представляет собой ПТР в реакторе "n", α и β представляют собой коэффициенты, относящиеся к влиянию давления на производительность по углероду, K_T представляет собой константу равновесия при температуре "Т".

Для системы с одним реактором (n=1) стадии реактора (n-1) и (n+1) не существуют; тогда выражение можно упростить до:

$$\dot{M}_{cat(R1)} = \frac{\left(\frac{P}{RT}\right)_{STP} \cdot \dot{Q}_{CH_4(I)} \cdot \xi_{R1} \cdot 12}{\alpha \cdot \frac{K_T}{4} \cdot \left(\frac{1}{\xi_{R1}^2} - 1\right) + \beta}$$

Аналогично для двухстадийного реактора реакторы (n-1) и (n+2) не существуют и для трехстадийного реактора реакторы (n-1) и (n+3) не существуют.

Баланс массового расхода катализатора.

Для того чтобы многостадийный способ был непрерывным, расход катализатора должен равняться:

$$\dot{M}_{cat(R1)} = \dot{M}_{cat(R2)}$$

Так, для двухстадийного реактора:

$$\frac{\left(\frac{P}{RT}\right)_{STP} \cdot \dot{Q}_{CH_4(I)} \cdot [\xi_{R1} - \xi_{R2}] \cdot 12}{\alpha \cdot \frac{K_T}{4} \cdot \left(\frac{1}{\xi_{R1}^2} - 1\right) + \beta} = \frac{\left(\frac{P}{RT}\right)_{STP} \cdot \dot{Q}_{CH_4(I)} \cdot \xi_{R2} \cdot 12}{\left[\alpha \cdot \frac{K_T}{4} \cdot \left(\frac{1}{\xi_{R2}^2} - 1\right) + \beta \right] - \left[\alpha \cdot \frac{K_T}{4} \cdot \left(\frac{1}{\xi_{R1}^2} - 1\right) + \beta \right]}$$

Для изотермических условий можно упростить до:

$$\frac{\xi_{R1} - \xi_{R2}}{\left(\frac{1}{\xi_{R1}^2} - 1\right) + \frac{\beta \cdot 4}{K_T \cdot \alpha}} = \frac{\xi_{R2}}{\frac{1}{\xi_{R2}^2} - \frac{1}{\xi_{R1}^2}}$$

Если реактор "R1" действует при атмосферном давлении и при ПТР, то ξ_{R1} известно и ξ_{R2} можно найти из уравнения выше. Это решение можно использовать для нахождения давления, необходимого в реакторе 2 для уравнивания расхода катализатора.

Аналогичные расчеты можно проделать для большего числа реакторов.

Три реакторные стадии:

$$\frac{\xi_{R1} - \xi_{R2}}{\left(\frac{1}{\xi_{R1}^2} - 1\right) + \frac{\beta \cdot 4}{K_T \cdot \alpha}} = \frac{\xi_{R2} - \xi_{R3}}{\frac{1}{\xi_{R2}^2} - \frac{1}{\xi_{R1}^2}} = \frac{\xi_{R3}}{\frac{1}{\xi_{R3}^2} - \frac{1}{\xi_{R2}^2}}$$

Четыре реакторные стадии:

$$\frac{\xi_{R1} - \xi_{R2}}{\left(\frac{1}{\xi_{R1}^2} - 1\right) + \frac{\beta \cdot 4}{K_T \cdot \alpha}} = \frac{\xi_{R2} - \xi_{R3}}{\frac{1}{\xi_{R2}^2} - \frac{1}{\xi_{R1}^2}} = \frac{\xi_{R3} - \xi_{R4}}{\frac{1}{\xi_{R3}^2} - \frac{1}{\xi_{R2}^2}} = \frac{\xi_{R4}}{\frac{1}{\xi_{R4}^2} - \frac{1}{\xi_{R3}^2}}$$

Вышеуказанное можно экстраполировать на дополнительные реакторные стадии.

Результаты.

Эмпирические результаты с использованием линейно экстраполированных значений для давлений выше 9 бар (абс.) показаны графически на фиг. 12. Полученные результаты показывают, что противоточный РРД потреблял бы меньше катализатора, чем в параллельном способе, во всех вариантах. Противоточный способ с 5 стадиями реакции требует только 19% от катализатора, необходимого для одного реактора, в то время как параллельный способ требует 42% для того же числа стадий. Тем не менее, противоточный способ может включать максимально только 5 стадий реакторов для того, чтобы массовый расход катализатора был постоянным для всех стадий. Напротив, число стадий в параллельном способе неограниченно; тем не менее, можно видеть, что каждая стадия дает уменьшающийся эффект и в целом требуется значительно больше катализатора, чем в противоточном варианте. Массовый расход катализатора рассчитывали при предположении, что ожидаемая производительность по водороду составит 2000 м³/ч.

Пример 3.

Обогащение железной руды.

Подробности эксперимента.

Типичная порода низкосортной железной руды состоит из отдельных частей: высокосортного оксида железа и низкосортной сопутствующей части. Этот тип породы известен как железистый кварцит (BIF). Готовили образец 6,39 г железной руды BIF, характеристики и результаты анализа показаны в табл.3.

Таблица 3. Анализ образцов

ОКСИД	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Mn ₂ O ₄	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	SrO	ZnO	CuO	NiO	BaO	PbO	L.O.I.	ИТО ГО
Обогащенная железом часть	10.62	0.06	0.11	88.8	0.01	0.02	0.23	0.01	0.03	<0.01	0.13	0.02	0.01	<0.01	0.01	0.27	<0.01	<0.01	1.98	102.43
Обедненная железом часть	84.1	0.04	0.14	12.9	<0.01	0.21	0.11	0.03	0.02	<0.01	0.21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.43	<0.01	<0.01	1	99.26

Образец помещали в реактор с неподвижным слоем и осуществляли контакт при 900°C с газообразным метаном при атмосферном давлении в течение 4 ч. После реакции полоса высокосортного оксида железа оказалась фрагментирована, в то время как низкосортная сопутствующая часть осталась в основном нетронутой.

Не ограничиваясь никакой теорией, авторам настоящего изобретения понятно, что первая протекающая реакция представляла собой восстановление агрегата соединений оксида железа в железной руде до карбида железа, с выделением паров воды, H₂, CO₂ и следов CO. Продолжение реакции вызывало фрагментацию агрегата карбида железа на кусочки путем металлического пылеобразования (как описано ранее), и в отсутствие оксидов в системе выделялся только газообразный H₂. Такое пылеобразование вызывало разрушение всех соединений железа на микронные и нанофрагменты из-за капсулирующих графитовых слоев. Пустую породу железной руды (обычно весьма стабильные минералы, содержащие SiO₂ и Al₂O₃) условия описанного способа не затрагивали, и она оставалась нетронутой и неизменной. Следовательно, продуктом способа были более крупные агрегаты пустой породы и крошечные частицы капсулированного графитом карбида железа/феррита. Различие в размерах и плотности между соединениями железа и пустой породой можно затем использовать для разделения двух указанных материалов в циклонном сепараторе.

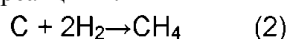
Данные о составе образцов после реакции и физического разделения по размеру показаны в табл.4.

Таблица 4. Анализ образцов

ОКСИД Д % МАСС.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	SrO	ZnO	NiO	BaO	PbO	CuO	ИТО ГО
Образец А	11	0.05	0.12	89.05	<0.01	0.13	0.02	0.21	0.02	0.04	<0.01	0.05	0.02	0.01	<0.03	0.08	<0.01	<0.01	0.07	100.87
Образец В	79.13	<0.01	0.14	19.72	<0.01	0.11	0.06	0.08	0.05	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	99.29

Анализ показал, что разделение по размеру способно отделить большую часть соединений железа, где образец А соответствует большей части железа. Данные по составу получали при помощи рентгеноструктурного анализа, который требовал предварительного окисления образца, поэтому все соединения железа представлены в виде оксидов, а не феррита. Анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии перед обжигом показал, что соединения железа представляли собой ферриты. Эмпирически вычитая эти оксиды из состава железа, мы можем рассчитать, что указанный способ способен извлекать продукт, содержащий 85% железа, из исходного состава породы, содержащей приблизительно 35 мас.%.

Полагают, что графитовый углерод можно затем удалить из капсулированного графитом карбида железа/феррита при помощи способа, называемого метанированием. В этой реакции частицы железа/углерода вступают в контакт с газообразным водородом при повышенной температуре, с образованием газообразного метана по следующей реакции 2.



Поскольку частицы железа очень малы и реакция экзотермическая, частицы железа образуют более крупные агломераты чистого железа.

Полагают, что графитовый углерод можно затем удалить из капсулированного графитом карбида железа/феррита путем приведения в контакт при 800°C и 20 бар капсулированного графитом карбида железа/феррита с газообразным водородом.

Преимущества способа обогащения согласно настоящему изобретению по сравнению с классическими способами обогащения железной руды заключаются в том, что полученные соединения оксида железа восстанавливают (удаляют кислород, оставляя ион железа), в дополнение к удалению пустой породы. Такое восстановленное железо составляет 90-95 мас.%, тогда как высокосортная железная руда обычно имеет содержание 55-63 мас.% (70% теоретический максимум). Восстановленное железо представляет собой высококачественный продукт по сравнению с железной рудой и формирует более высокую цену. Также продукт восстановленного железа потенциально дает меньшие транспортные расходы, поскольку балластный кислород не транспортируют, что экономит 30-40% по массе и ~50% по объему. Классические способы обогащения, применяемые в промышленности для железной руды, включают измельчение, магнитное разделение, флотацию, гравитационное разделение, сгущение/фильтрацию и агломерацию.

Специалисты в данной области техники поймут, что изобретение, описанное в настоящей заявке, допускает изменения и модификации, отличающиеся от конкретно описанных. Настоящее изобретение включает все такие изменения и модификации. Также настоящее изобретение включает все стадии, признаки, состав и соединения, упоминаемые или указанные в настоящем описании, по отдельности или совместно, и любые, и все.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения водорода и графитового углерода из газообразного углеводорода, включающий

приведение в контакт при температуре от 600 до 1000°C катализатора и газообразного углеводорода с каталитическим превращением по меньшей мере части газообразного углеводорода в водород и графитовый углерод,

где катализатор представляет собой железную руду и газообразный углеводород представляет собой метан или природный газ.

2. Способ получения водорода и графитового углерода по п.1, отличающийся тем, что давление превышает атмосферное давление.

3. Способ получения водорода и графитового углерода по п.1, отличающийся тем, что давление составляет от 0 до 100 бар.

4. Способ получения водорода и графитового углерода по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что температура составляет от 700 до 950°C.

5. Способ получения водорода и графитового углерода по любому из пп.1-4, отличающийся тем,

что температура составляет от 800 до 900°C.

6. Способ получения водорода и графитового углерода по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что температура составляет от 650 до 750°C.

7. Способ получения водорода и графитового углерода по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что газообразный углеводород представляет собой метан.

8. Способ получения водорода и графитового углерода по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что газообразный углеводород представляет собой природный газ.

9. Способ получения водорода и графитового углерода по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что стадию приведения в контакт катализатора с газообразным углеводородом осуществляют во множестве последовательно расположенных реакторов повышенного давления.

10. Способ получения водорода и графитового углерода по п.9, отличающийся тем, что последовательное расположение реакторов обеспечивает возможность протекания газа из первого реактора в последующий реактор, где каждый следующий реактор в ряду действует при меньшем давлении, чем предшествующий реактор, обеспечивая возможность перемещения газа в реакторы меньшего давления.

11. Способ получения водорода и графитового углерода по п.10, отличающийся тем, что в каждом реакторе обеспечивают не участвовавший в реакции катализатор.

12. Способ получения водорода и графитового углерода по п.9, отличающийся тем, что последовательное расположение реакторов обеспечивает возможность протекания катализатора из первого реактора в последующий реактор, где каждый следующий реактор в ряду действует при большем давлении, чем предшествующий реактор, обеспечивая возможность перемещения катализатора в реакторы большего давления.

13. Способ получения водорода и графитового углерода по п.12, отличающийся тем, что в каждом реакторе обеспечивают не участвовавший в реакции газообразный углеводород.

14. Способ получения водорода и графитового углерода по п.9, отличающийся тем, что последовательное расположение реакторов обеспечивает возможность протекания одновременно газообразного углеводорода и катализатора между реакторами в противоположных направлениях.

15. Способ получения водорода и графитового углерода по п.14, отличающийся тем, что не участвовавший в реакции катализатор обеспечивают в реакторе с наименьшим давлением, и не участвовавший в реакции газообразный углеводород обеспечивают в реакторе с наибольшим давлением, и катализатор переносят между камерами с увеличивающимся давлением в противотоке по отношению к потоку газа между камерами.

16. Способ обогащения железной руды, содержащей железо и некаталитические примеси пустой породы, включающий

приведение в контакт при температуре от 600 до 1000°C железной руды и газообразного углеводорода с образованием покрытых графитом частиц металла и неизменных некаталитических примесей пустой породы, где газообразный углеводород представляет собой метан или природный газ;

отделение покрытых графитом частиц металла от неизменных некаталитических примесей пустой породы;

удаление графита из покрытых графитом частиц металла путем приведения в контакт при температуре от 700 до 900°C покрытых графитом частиц металла с газообразным водородом с выходом железа.

17. Способ обогащения железной руды по п.16, отличающийся тем, что приведение в контакт осуществляют при давлении, превышающем атмосферное давление.

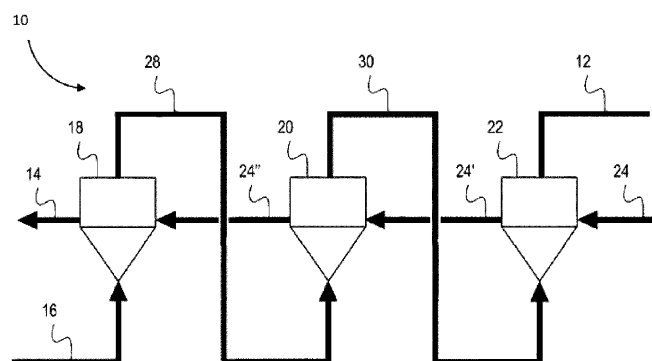
18. Способ обогащения железной руды по п.16, отличающийся тем, что приведение в контакт осуществляют при давлении, составляющем от 0 до 100 бар.

19. Способ обогащения железной руды по любому из пп.16-18, отличающийся тем, что способ включает приведение в контакт при температуре, составляющей от 700 до 950°C, железной руды и газа с образованием покрытых графитом частиц металла и неизменных некаталитических примесей пустой породы.

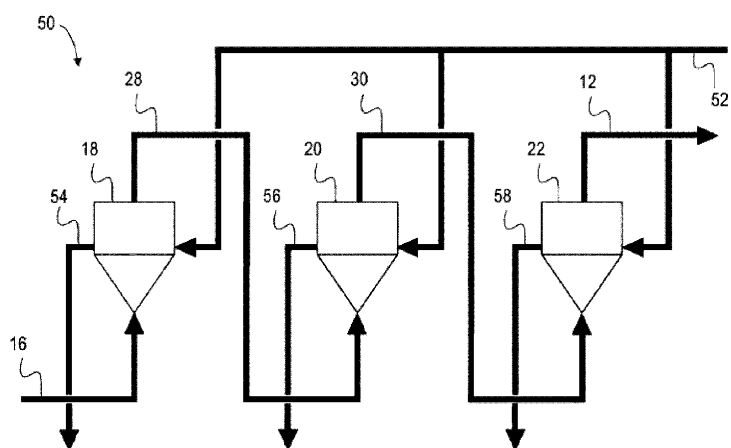
20. Способ обогащения железной руды по любому из пп.16-19, отличающийся тем, что удаление графита из покрытых графитом частиц металла осуществляют в восстановительном реакторе повышенного давления при давлении от 0 до 100 бар.

21. Способ обогащения железной руды по любому из пп.16-20, отличающийся тем, что на стадии приведения в контакт при температуре от 700 до 900°C покрытых графитом частиц металла с газообразным водородом образуется метан, который повторно используют для получения водорода.

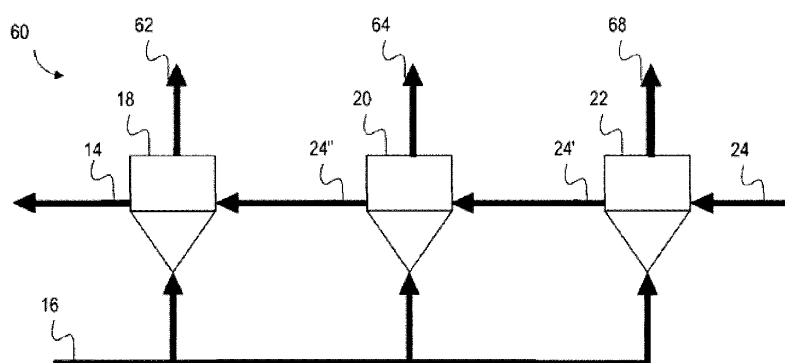
22. Способ обогащения железной руды по п.21, отличающийся тем, что водород, полученный на стадии повторного использования метана, применяют на стадии приведения в контакт при температуре от 700 до 900°C покрытых графитом частиц металла с газообразным водородом с удалением графита из покрытых графитом частиц металла.



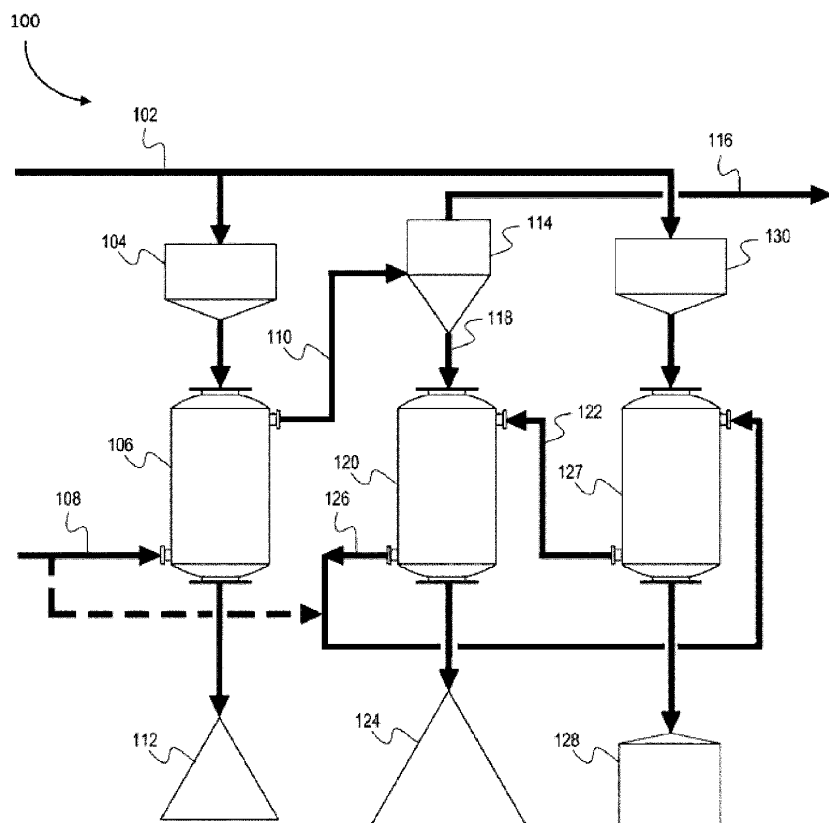
Фиг. 1



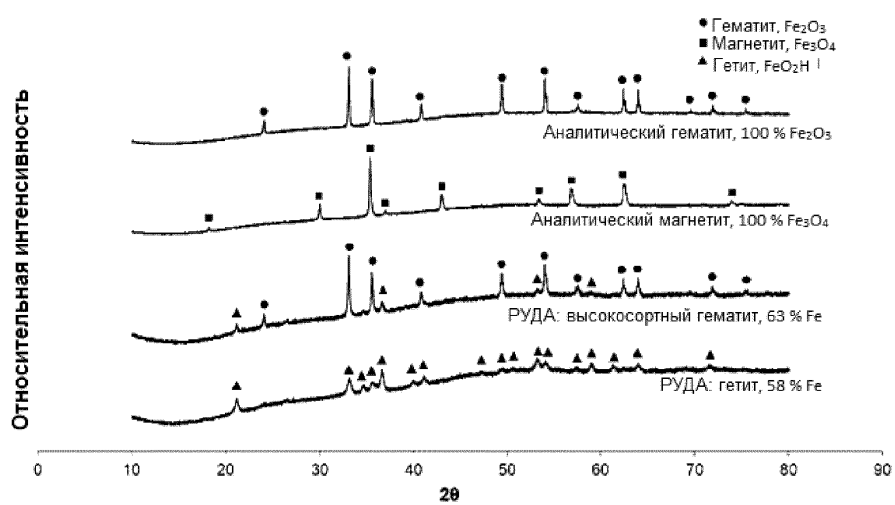
Фиг. 2



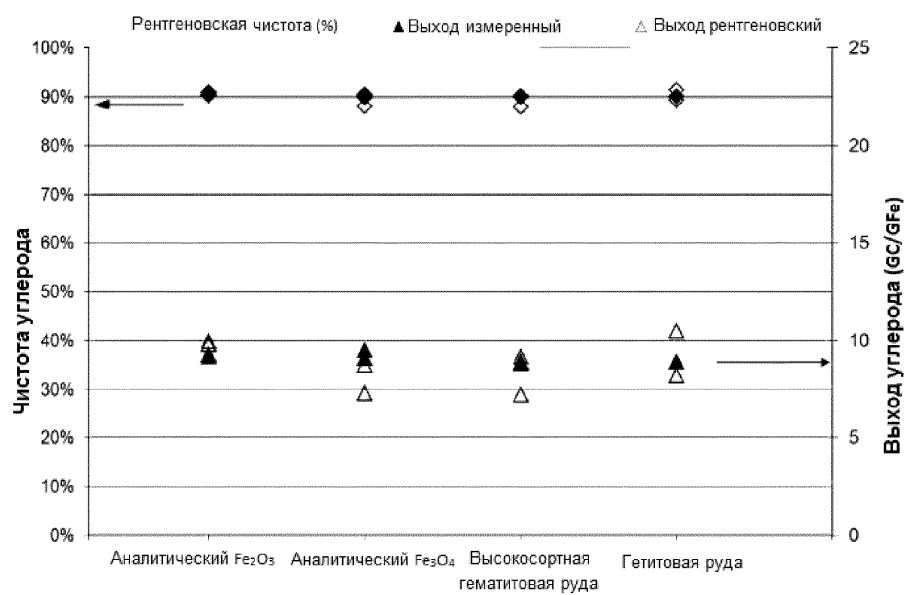
Фиг. 3



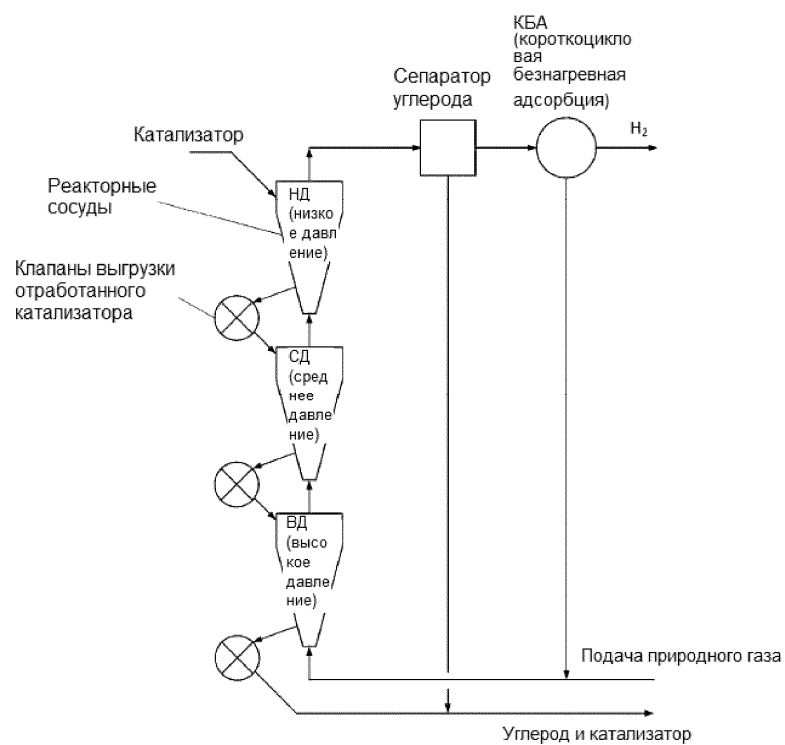
Фиг. 4



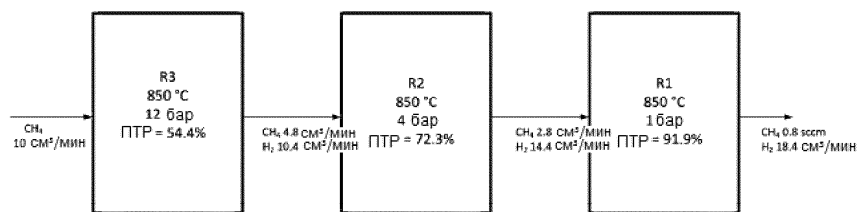
Фиг. 5



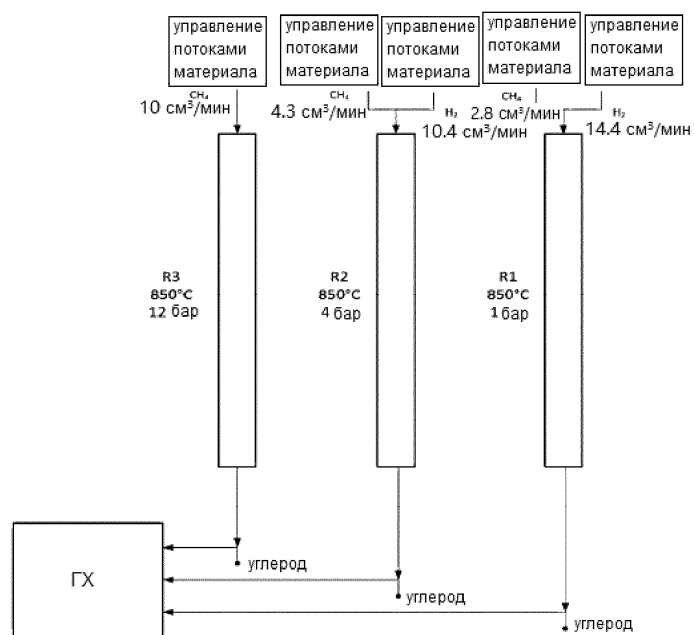
Фиг. 6



Фиг. 7

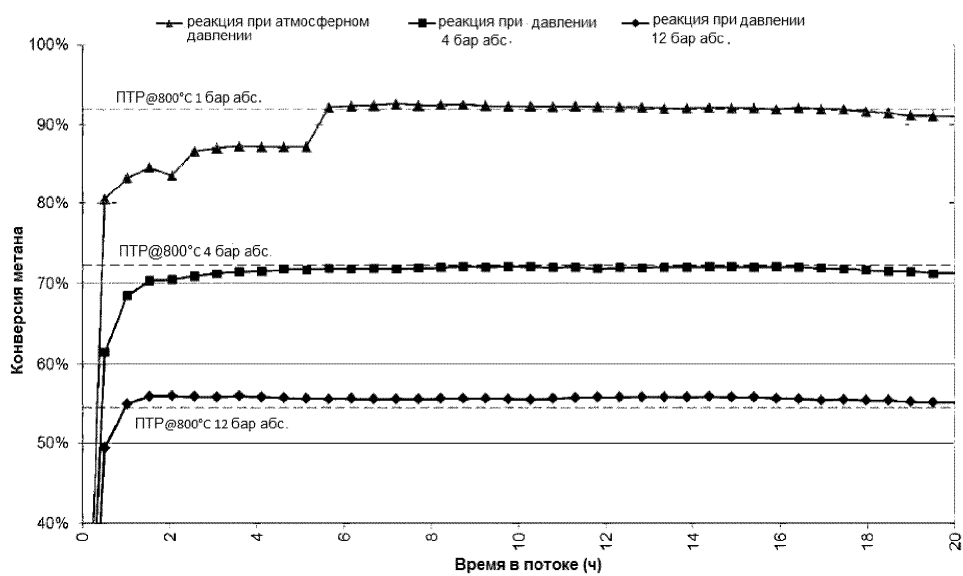


(a)

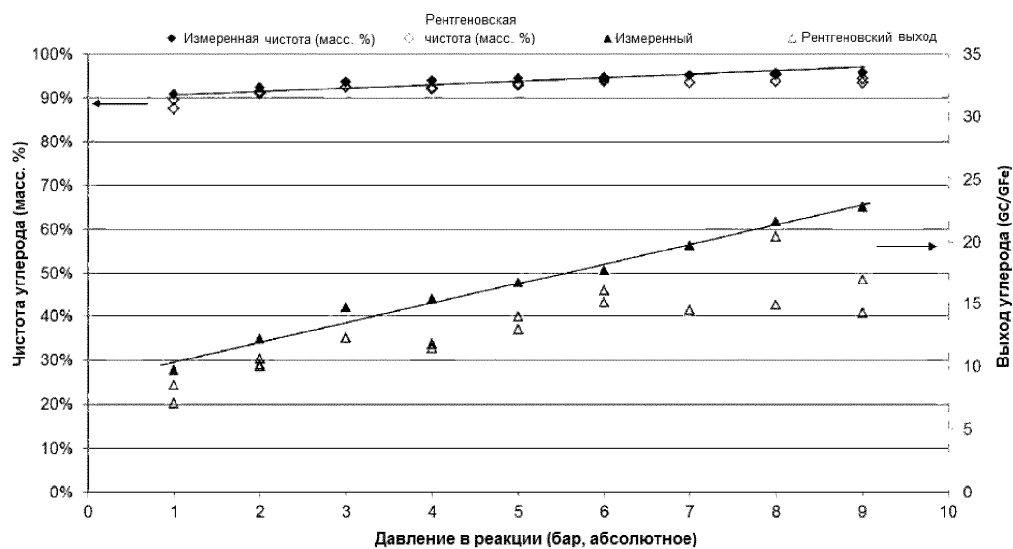


(b)

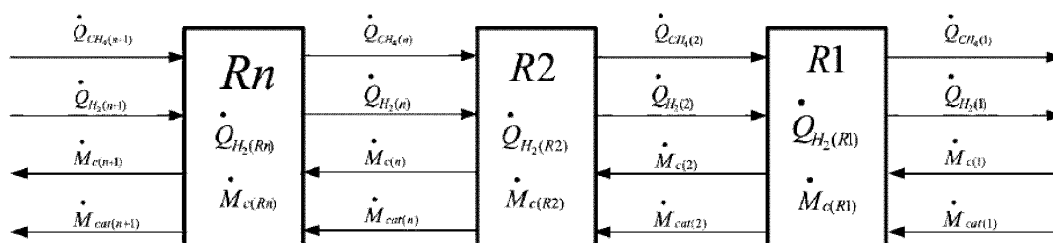
Фиг. 8



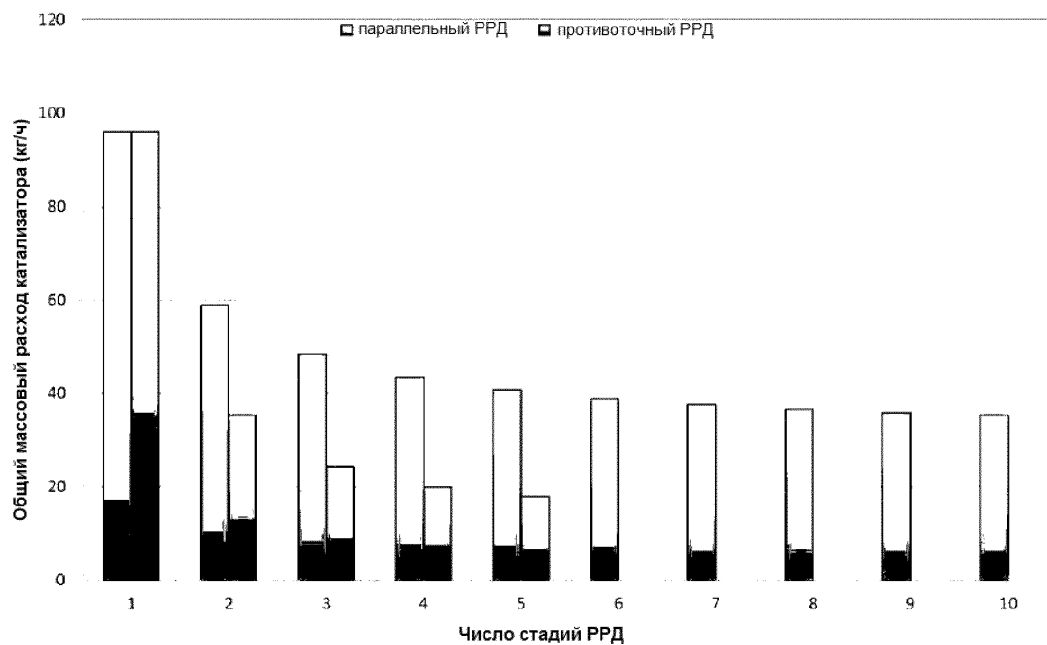
Фиг. 9



Фиг. 10



Фиг. 11



Фиг. 12



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2