

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041025**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.08.30

(21) Номер заявки
202092758

(22) Дата подачи заявки
2019.05.15

(51) Int. Cl. **B01J 15/00** (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)
C01B 3/38 (2006.01)
C01B 3/40 (2006.01)

(54) ПАРОВОЙ РИФОРМИНГ С НАГРЕВОМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ

(31) **18175366.6**

(32) **2018.05.31**

(33) **EP**

(43) **2021.05.06**

(86) **PCT/EP2019/062423**

(87) **WO 2019/228797 2019.12.05**

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

(72) Изобретатель:
**Мортенсен Петер Мёльгаард, Кляйн
Роберт, Аасберг-Петерсен Ким (DK)**

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(56) US-B1-6746650
WO-A1-2004091773
WO-A1-2017036794
US-A1-2010111781

(57) Настоящее изобретение относится к реакторной системе для осуществления парового риформинга исходного газа, содержащего углеводороды, содержащей структурированный катализатор, предназначенный для катализа парового риформинга исходного газа, содержащего углеводороды, при этом указанный структурированный катализатор включает макроскопическую структуру из электропроводящего материала, при этом на указанной макроскопической структуре расположено керамическое покрытие, при этом указанное керамическое покрытие выступает в качестве подложки каталитически активного материала; корпус высокого давления, в котором расположен указанный структурированный катализатор; теплоизоляционный слой между указанным структурированным катализатором и указанным корпусом высокого давления; по меньшей мере два проводника, электрически соединенные с указанной макроскопической структурой и с источником питания, который расположен вне указанного корпуса высокого давления, причем указанный источник электропитания предназначен для нагрева, по меньшей мере, части указанного структурированного катализатора до температуры по меньшей мере 500°C путем пропускания электрического тока через указанную макроскопическую структуру. Настоящее изобретение также относится к способу парового риформинга исходного газа, содержащего углеводороды.

041025 B1

041025 B1

Область изобретения

Варианты осуществления изобретения относятся к реакторной системе и способу парового риформинга исходного газа, содержащего углеводороды, в которых тепло для эндотермической реакции обеспечивается нагревом сопротивлением.

Уровень техники

В реакциях парового риформинга зачастую существует проблема эффективности передачи теплоты в реакционную зону слоя катализатора внутри реакторной установки. Традиционная теплопередача путем конвективного или кондуктивного теплообмена и/или радиационного нагрева может осуществляться недостаточно быстро и, зачастую, во многих конфигурациях применение таких способов теплопередачи будет связано с существенными сложностями. Эту проблему можно проиллюстрировать на примере трубчатого риформера в установке парового риформинга, который практически можно рассматривать как большой теплообменник, при этом теплопередача ограничивает скорость работы риформера. Температура в наиболее близкой к центру части труб трубчатого риформера несколько ниже, чем температура снаружи труб из-за скорости теплопередачи через стенки трубы и катализатора внутри труб, а также из-за эндотермической природы реакции парового риформинга.

Один из способов подачи тепла внутри катализатора, а не снаружи труб, в которых находится катализатор, представляет собой нагрев сопротивлением. В документе DE 102013226126 описан процесс аллотермического риформинга метана с физической рекуперацией энергии, в котором риформинг метана осуществляют с использованием диоксида углерода с получением синтез-газа, состоящего из монооксида углерода и водорода. Исходные газы CH_4 и CO_2 подают в реактор с неподвижным слоем, состоящий из электропроводящих и каталитических частиц, который электрически нагревают до температуры около 1000 К. В реакторе с неподвижным слоем происходит конверсия реагирующих газов и выделение тепла генерируемого синтез-газа.

Целью изобретения является создание альтернативной конфигурации реакторной системы для парового риформинга с электрическим нагревом.

Также целью изобретения является создание реакторной системы со встроенным источником тепла и катализаторами.

Еще одной целью изобретения является создание реакторной системы и процесса производства синтез-газа путем парового риформинга, в которых общее энергопотребление снижено по сравнению с системой с реактором с внешним обогревом, таким как установка парового риформинга метана с боковым или верхним обогревом (SMR), которая является стандартной для промышленного парового риформинга. За счет электрического нагрева можно избежать образования высокотемпературных газообразных продуктов горения, как в случае SMR с внешним обогревом, поэтому в секции риформинга реактора с электронагревом обеспечивается меньшее энергопотребление.

Еще одной целью изобретения является создание реакторной системы и процесса производства синтез-газа путем парового риформинга, в которых количество катализатора и размер реакторной системы уменьшены по сравнению с SMR. Кроме того, изобретение обеспечивает возможность оптимизации реактора в соответствии с требованиями и, таким образом, уменьшения количества каталитически активного материала при контроле фронта реакции риформинга.

Кроме того, целью изобретения является создание реакторной системы и процесса производства синтез-газа путем парового риформинга, в которых количество синтез-газа, полученного в реакторе с одним корпусом высокого давления, значительно увеличено по сравнению с известными трубчатыми установками парового риформинга.

Кроме того, целью изобретения является создание способа производства синтез-газа с использованием системы парового риформинга, в котором синтез-газ, выходящий из системы парового риформинга, имеет относительно высокую температуру и относительно высокое давление. В частности, желательно, чтобы температура синтез-газа, выходящего из системы парового риформинга, составляла приблизительно 900-1100°C или даже достигала 1300°C, а давление синтез-газа, выходящего из системы парового риформинга, было в диапазоне приблизительно 30-100 бар. Изобретение обеспечит возможность точного контроля температуры синтез-газа на выходе из системы парового риформинга.

Преимущество изобретения состоит в том, что может быть значительно снижен общий выброс диоксида углерода и других вредных для климата веществ, в частности, если энергия, используемая в реакторной системе, поступает из возобновляемых источников энергии.

Краткое изложение сущности изобретения

Варианты осуществления изобретения в целом относятся к реакторной системе для парового риформинга исходного газа, содержащего углеводороды, при этом реакторная система содержит

структурированный катализатор, предназначенный для катализа парового риформинга указанного исходного газа, содержащего углеводороды, при этом указанный структурированный катализатор содержит макроскопическую структуру из электропроводящего материала, при этом на указанной макроскопической структуре расположено керамическое покрытие, при этом указанное керамическое покрытие выступает в качестве подложки каталитически активного материала, причем корпус высокого давления содержит входное отверстие для подачи исходного газа и выходное отверстие для отвода газообраз-

ного продукта, при этом входное отверстие расположено так, что исходный газ подают в переднюю часть структурированного катализатора, а газообразный продукт выходит из задней части структурированного катализатора;

корпус высокого давления, в котором находится структурированный катализатор;

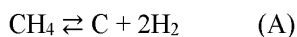
теплоизоляционный слой между структурированным катализатором и корпусом высокого давления;

по меньшей мере два проводника, электрически соединенные со структурированным катализатором и с источником питания, который расположен вне корпуса высокого давления, причем источник электропитания предназначен для нагрева, по меньшей мере, части структурированного катализатора до температуры по меньшей мере 500°C путем пропускания электрического тока через структурированный катализатор, при этом по меньшей мере два проводника соединены со структурированным катализатором в точке на структурированном катализаторе, расположенной ближе к передней части структурированного катализатора, чем к задней части структурированного катализатора, при этом структурированный катализатор выполнен с возможностью направления электрического тока от одного проводника практически к задней части структурированного катализатора и обратно ко второму проводнику из по меньшей мере двух проводников.

В соответствии с топологией реакторной системы сжатый исходный газ подают в нее через входное отверстие и направляют в корпус высокого давления реакторной системы. Корпус высокого давления имеет такую внутреннюю конфигурацию теплоизоляционных слоев и инертного материала, чтобы исходный газ направлялся через каналы структурированного катализатора, где он будет контактировать с керамическим покрытием и каталитически активным материалом, который расположен на подложке из керамических покрытий, при этом каталитически активный материал будет катализировать реакцию парового риформинга. Кроме того, нагревание структурированного катализатора обеспечивает необходимое тепло для эндотермической реакции. Газообразный продукт из структурированного катализатора направляют к выходному отверстию из реакторной системы.

Термин "передняя часть структурированного катализатора" означает ту часть структурированного катализатора, где осуществляют подачу исходного газа в структурированный катализатор, а термин "задняя часть структурированного катализатора" означает ту часть структурированного катализатора, где осуществляют выход газа из структурированного катализатора. Кроме того, следует иметь в виду, что выражение "по меньшей мере два проводника соединены со структурированным катализатором в точке на структурированном катализаторе, расположенной ближе к передней части структурированного катализатора, чем к задней части структурированного катализатора" означает, что оба проводника/все проводники подсоединены ближе к передней части структурированного катализатора, чем к задней части. По меньшей мере два проводника предпочтительно подсоединяются к передней части структурированного катализатора или в пределах четверти длины макроскопической структуры, ближайшей к передней части.

Из-за непосредственной близости между каталитически активным материалом и макроскопическими структурами возможен эффективный нагрев каталитически активного материала за счет теплопроводности твердого материала от макроскопической структуры, нагреваемой сопротивлением. Важной особенностью процесса нагрева сопротивлением является то, что тепло генерируется внутри самого объекта, а не нагревается внешним источником тепла путем конвективного или кондуктивного теплообмена и/или радиационного нагрева. Кроме того, самая горячая часть реакторной системы будет находиться внутри корпуса высокого давления реактора. Предпочтительно источник электропитания и структурированный катализатор имеют такие размеры, чтобы по крайней мере часть структурированного катализатора достигала температуры 850°C, предпочтительно 900°C, более предпочтительно 1000°C или даже более предпочтительно 1100°C. Количество и состав каталитически активного материала могут быть адаптированы к реакции парового риформинга при данных рабочих условиях. Площадь поверхности макроскопической структуры, часть макроскопической структуры, покрытой керамическим покрытием, тип и структура керамического покрытия, а также количество и состав каталитического материала могут быть адаптированы к реакции парового риформинга при данных рабочих условиях. Однако следует отметить, что преимущественно практически вся поверхность макроскопической структуры имеет керамическое покрытие и предпочтительно все или большая часть керамического покрытия выступает в качестве подложки каталитически активного материала. Предпочтительно керамического покрытия не имеют только те части макроскопического покрытия, которые соединены с проводниками. Керамическое покрытие, выступающее в качестве подложки каталитически активного материала, снижает или предотвращает нагарообразование в соответствии с реакцией



Из-за керамического покрытия металлической структуры, выступающего в качестве подложки каталитически активного материала, металлическая фаза макроскопической структуры покрыта связным оксидным слоем, который имеет меньший потенциал для реакций нагарообразования. Кроме того, каталитически активный материал оксидной фазы будет катализировать реакции парового риформинга и

приводить реагирующий газ к термодинамическому равновесию. Это увеличивает парциальное давление водорода и снижает парциальное давление метана, тем самым уменьшая или во многих случаях устраняя термодинамический потенциал нагарообразования в соответствии с реакцией (А) выше.

Когда корпус высокого давления содержит входное отверстие для подачи исходного газа и выходное отверстие для отвода газообразного продукта, при этом входное отверстие расположено так, что исходный газ подают в переднюю часть структурированного катализатора, а газообразный продукт выходит из задней части структурированного катализатора, и, когда по меньшей мере два проводника соединены со структурированным катализатором в точке на структурированном катализаторе, расположенной ближе к передней части структурированного катализатора, чем к задней части структурированного катализатора, по меньшей мере два проводника могут быть размещены в относительно более холодной части реакторной системы. Передняя часть структурированного катализатора имеет более низкую температуру, чем задняя часть структурированного катализатора из-за следующих факторов:

исходный газ, подачу которого осуществляют через входное отверстие, может охлаждать по меньшей мере два проводника перед нагревом структурированным катализатором далее по пути прохождения газа через структурированный катализатор;

исходный газ на подаче в переднюю часть структурированного катализатора будет иметь более низкую температуру, чем газообразный продукт, выходящий из задней части структурированного катализатора из-за тепла, которое обеспечивается электронагревом структурированного катализатора;

реакция парового риформинга является эндотермической, следовательно, при такой реакции происходит поглощение тепла;

структурированный катализатор выполнен с возможностью направления электрического тока от одного проводника практически к задней части структурированного катализатора и обратно ко второму проводнику из по меньшей мере двух проводников.

Следовательно, температурный профиль в структурированном катализаторе будет соответствовать практически непрерывно возрастающей температуре по пути исходного газа через структурированный катализатор. Это соответствует значительному увеличению степени конверсии метана в исходном газе в водород и монооксид углерода.

Таким образом, ток направляют в макроскопическую структуру и из макроскопической структуры через проводники, расположенные в ее относительно холодной передней части. Преимуществом является то, что температуру всех электропроводящих элементов за исключением макроскопической структуры поддерживают на низком уровне, чтобы защитить соединения между проводниками и структурированным катализатором. Если для проводников и других электропроводящих элементов, за исключением макроскопической структуры, поддерживают относительно низкую температуру, это позволяет использовать более широкий спектр материалов для проводников и других электропроводящих элементов за исключением макроскопической структуры. Когда температура электропроводящих элементов увеличивается, увеличивается также их удельное сопротивление, следовательно, желательно избежать ненужного нагрева всех других частей за исключением макроскопической структуры внутри реакторной системы.

Кроме того, комбинация теплоизоляции и подключения проводников к передней, более холодной части макроскопической структуры позволяет повысить давление в корпусе высокого давления до уровня более 5 бар.

Следует отметить, что термин "электропроводящие элементы за исключением макроскопической структуры" содержит соответствующие электропроводящие элементы, которые предназначены для подключения источника питания к структурированному катализатору и для потенциальных связей между макроскопическими структурами или структурированными катализаторами.

Может обеспечиваться сочетание профиля практически непрерывно увеличивающихся температур в структурированном катализаторе по пути прохождения исходного газа через структурированный катализатор, регулируемого теплового потока от структурированного катализатора и контроля фронта химической реакции.

При использовании по тексту настоящего документа термин "макроскопическая структура" означает, что структура достаточно велика, чтобы ее можно было увидеть невооруженным глазом без увеличительных устройств. Как правило, макроскопическая структура имеет размеры в диапазоне от десятков сантиметров или до нескольких метров. Макроскопическая структура предпочтительно имеет такие размеры, чтобы они соответствовали, по меньшей мере, частично, внутренним размерам корпуса высокого давления, в котором размещен структурированный катализатор, что позволяет сэкономить место для теплоизоляционного слоя и проводников. Две или несколько макроскопических структур могут быть соединены, в результате чего получают набор макроскопических структур по меньшей мере один из внешних размеров которых находится в метровом диапазоне, например по меньшей мере один размер такого набора макроскопических структур может составлять 0,5, 1, 2 или 5 м. Такие две или несколько макроскопических структур могут именоваться "набором макроскопических структур". В этом случае размеры набора макроскопических структур предпочтительно выполнены так, чтобы они соответствовали, по меньшей мере, частично, внутреннему размеру корпуса высокого давления, в котором размещен структурированный катализатор (экономия места для теплоизоляционного слоя). Предполагается, что такой

набор макроскопических структур может занимать объем от 0,1 до 10 м³ или даже больший объем. "Структурированный катализатор" может включать одну макроскопическую структуру или набор макроскопических структур, при этом на макроскопических структурах расположено керамическое покрытие, при этом указанное керамическое покрытие выступает в качестве подложки каталитически активного материала. Если структурированный катализатор содержит набор макроскопических структур, такие макроскопические структуры могут быть электрически соединены между собой. Тем не менее в качестве альтернативы макроскопические структуры могут быть электрически не соединены между собой. Таким образом, структурированный катализатор может включать две или более макроскопических структур, расположенных рядом друг с другом. Макроскопические структуры могут быть изготовлены путем экструзии и спекания. В качестве альтернативы макроскопические структуры могут быть изготовлены по технологии объемной печати и путем спекания.

Макроскопические структуры могут иметь любые подходящие физические размеры, таким образом, высота может быть меньше ширины макроскопической структуры или наоборот.

На указанной макроскопической структуре расположено керамическое покрытие, при этом указанное керамическое покрытие выступает в качестве подложки каталитически активного материала. Термин "макроскопическая структура, имеющая керамическое покрытие" означает, что, по меньшей мере, часть поверхности макроскопической структуры покрыта керамическим материалом. Таким образом, этот термин не означает, что вся поверхность макроскопической структуры покрыта керамическим материалом; в частности, по меньшей мере, те части макроскопической структуры, которые электрически соединены с проводниками, не имеют керамического покрытия. Покрытие представляет собой керамический материал с порами в структуре, что позволяет наносить каталитически активный материал на покрытие и внутри него. Преимущественно каталитически активный материал содержит каталитически активные частицы, имеющие размер в диапазоне приблизительно 5-250 нм.

Макроскопическая структура предпочтительно изготовлена путем экструзии смеси порошкообразных металлических частиц и связующего вещества до экструдированной структуры и последующего спекания экструдированной структуры, в результате чего получают материал с высоким отношением геометрической площади поверхности на объем. В качестве альтернативы макроскопическая структура изготовлена по технологии объемной печати. Предпочтительно структуру, полученную путем экструзии или изготовленную по технологии объемной печати, подвергают спеканию в восстановительной атмосфере с получением макроскопической структуры. Керамическое покрытие, которое может содержать каталитически активный материал, наносят на макроскопическую структуру перед вторым спеканием в окислительной атмосфере для образования химических связей между керамическим покрытием и макроскопической структурой. В качестве альтернативы каталитически активный материал может наноситься на керамическое покрытие путем пропитки после второго спекания. Когда между керамическим покрытием и макроскопической структурой образуются химические связи, возможна особенно высокая теплопроводность между электрически нагреваемой макроскопической структурой и каталитически активным материалом, который расположен на керамическом покрытии, что обеспечивает тесный и почти прямой контакт между источником тепла и каталитически активным материалом структурированного катализатора. Из-за непосредственной близости между источником тепла и каталитически активным материалом осуществляется эффективная теплопередача, так что нагревание структурированного катализатора может осуществляться с высокой эффективностью. Таким образом, можно добиться оптимальной обработки газа на единицу объема реакторной системы, поэтому реакторная система, содержащая структурированный катализатор, может быть компактной.

При использовании по тексту настоящего документа термины "технологии объемной печати" и "3D-печать" означают технологию производства с использованием металлической добавки. Такие технологии производства с использованием металлической добавки включают процессы 3D-печати, при которых под автоматизированным управлением происходит соединение материала в определенную структуру с получением трехмерного объекта, в котором отверждение структуры осуществляют, например, путем спекания, с получением макроскопической структуры. Кроме того, такие технологии производства с использованием металлической добавки включают процессы 3D-печати, которые не требуют последующего спекания, например технологию расплавления материала в заранее сформированном слое или технологию послойной электроннолучевой плавки материала. Примерами таких технологий расплавления материала в заранее сформированном слое или послойной электронно-лучевой плавки являются процессы трехмерной печати с использованием лазерного луча, электронного луча или плазменной печати.

Для реакторной системы согласно изобретению не требуется печь, и это значительно уменьшает общий размер реактора. Кроме того, преимуществом является то, что количество синтез-газа, полученного в реакторе с одним корпусом высокого давления, значительно увеличено по сравнению с известными трубчатыми установками парового риформинга. В стандартном трубчатом реакторе парового риформинга количество синтез-газа, производимого в одной трубе реактора, составляет достигает 500 нм³/ч. Для сравнения, с помощью реакторной системы по изобретению может обеспечиваться производительность до 2000 нм³/ч и более, например до 10000 нм³/ч и более, в одном корпусе высокого давления. При этом в исходном газе может не присутствовать O₂, а в полученном синтез-газе может быть менее 10%

метана. Когда в одном корпусе высокого давления размещен катализатор, при котором обеспечивается производительность до $10000 \text{ нм}^3/\text{ч}$ синтез-газа, более нет необходимости в нескольких корпусах высокого давления или в устройствах для распределения исходного газа в несколько таких отдельных корпусов высокого давления.

Другое преимущество данной реакторной системы состоит в том, что внутри реакторной системы поток через структурированный катализатор может быть направлен вверх из-за того, что структурированный катализатор имеет макроскопическую структуру. В качестве альтернативы поток через структурированный катализатор может быть направлен горизонтально или иметь любое другое подходящее направление. Это более проблематично, если реактор содержит гранулы, из-за риска образования псевдоожиженного слоя, измельчения и выдувания гранул. Таким образом, можно не использовать большое количество труб, что снижает затраты на установку. Кроме того, в случае восходящего или горизонтального потока увеличивается гибкость конфигурации установки.

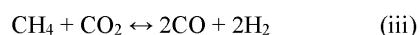
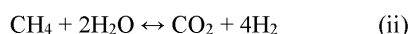
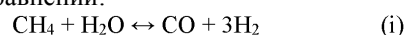
Предпочтительно макроскопическая структура содержит Fe, Cr, Al или их сплав. Такой сплав может содержать дополнительные элементы, такие как Si, Mn, Y, Zr, C, Co или их комбинации. Каталитически активный материал может содержать, например, никель, рутений, родий, иридий, платину, кобальт или их комбинацию. Таким образом, возможен вариант, когда каталитически активный материал представляет собой комбинацию никеля и родия и другую комбинацию никеля и иридия. Керамическое покрытие может представлять собой, например, оксид, содержащий Al, Zr, Mg, Ce и/или Ca. Покрытие может представлять собой, например, алюминат кальция или алюмомагниева шпинель. Такое керамическое покрытие может содержать дополнительные элементы, такие как La, Y, Ti, K или их комбинации. Предпочтительно проводники и макроскопическая структура изготовлены из различных материалов. Проводники могут быть изготовлены, например, из железа, никеля, алюминия, меди, серебра или их сплава. Керамическое покрытие представляет собой электроизоляционный материал и, как правило, имеет толщину в диапазоне приблизительно 100 мкм, например приблизительно 10-500 мкм.

Макроскопическая структура предпочтительно представляет собой связный или внутренне цельный материал, чтобы обеспечить электропроводность по всей макроскопической структуре и, следовательно, чтобы обеспечить теплопроводность по всему структурированному катализатору, в частности, для нагрева каталитически активного материала, расположенного на макроскопической структуре. С помощью связного или внутренне цельного материала можно обеспечить равномерное распределение тока в макроскопической структуре и, таким образом, равномерное распределение тепла внутри структурированного катализатора. По тексту настоящего документа термин "связный" является синонимом термина "соединенный"; таким образом, "связный" относится к материалу, который является внутренне цельным или обладает сцеплением. Из-за того что структурированный катализатор представляет собой связный или внутренне цельный материал, обеспечивается контроль над электрической связностью внутри материала структурированного катализатора и, таким образом, обеспечивается проводимость макроскопической структуры. Следует отметить, что даже если выполняются дальнейшие модификации макроскопической структуры, например прорези внутри частей макроскопической структуры или внедрение изолирующего материала в макроскопическую структуру, макроскопическая структура по-прежнему представляет собой связный или внутренне цельный материал.

Как показано на фигурах, поток газа через структурированный катализатор имеет то же направление, что и длина или ось z структурированного катализатора, или поток газа соосен длине или оси z структурированного катализатора. Несмотря на то что на фигурах ось z структурированного катализатора вертикальна, следует отметить, что реактор может быть расположен любым соответствующим образом, так что структурированный катализатор и поток газа через него могут иметь горизонтальное направление или направление, противоположное тому, что показано на фигурах, или могут быть направлены под углом, например 45° , к горизонтали.

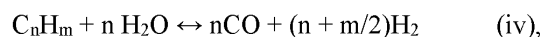
В контексте изобретения термин "углеводородный газ" означает газ, содержащий один или более углеводородов и, возможно, другие компоненты. Таким образом, как правило, углеводородный газ содержит CH_4 и в некоторых случаях также высшие углеводороды в относительно небольших количествах в дополнение к небольшим количествам других газов. Высшие углеводороды - это компоненты с двумя или более атомами углерода, например этан и пропан. Примерами "углеводородного газа" могут быть природный газ, газ бытового назначения, бензиновая фракция или смесь метана и высших углеводородов. Углеводородами также могут быть компоненты с другими атомами, помимо углерода и водорода, например оксигенаты. Термин "исходный газ, содержащий углеводороды" означает исходный газ, содержащий углеводородный газ с одним или несколькими углеводородами в смеси с водяным паром, водородом и, возможно, другими компонентами, такими как монооксид углерода, диоксид углерода, и, возможно, также с некоторым количеством азота и аргона. Как правило, исходный газ, подающийся в реакторную систему, имеет определенное отношение углеводородного газа, пара и водорода и, возможно, также диоксида углерода.

Кроме того, термин "паровой риформинг" означает реакцию риформинга в соответствии с одним или несколькими из следующих уравнений:



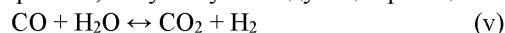
Реакции (i) и (ii) представляют собой реакции парового риформинга метана, тогда как реакция (iii) представляет собой реакцию риформинга сухого метана.

Для высших углеводородов, т.е. для C_nH_m , где $n \geq 2$, $m \geq 4$, уравнение (i) имеет следующий общий вид:



где $n \geq 2$ и $m \geq 4$.

Паровому риформингу, как правило, сопутствует следующая реакция конверсии водяного газа (v):



Термин "паровой риформинг метана" включает реакции (i) и (ii), термин "паровой риформинг" включает реакции (i), (ii) и (iv), в то время как термин "метанирование" включает реакцию обратную реакции (i). В большинстве случаев на выходе из реакторной системы все эти реакции (i)-(v) достигли равновесия или близки к нему.

Термин "предварительный риформинг" зачастую используют для обозначения каталитической конверсии высших углеводородов в соответствии с реакцией (iv). Предварительному риформингу, как правило, сопутствует паровой риформинг и/или метанация (в зависимости от состава газа и рабочих условий) и реакция конверсии водяного газа. Предварительный риформинг зачастую проводят в адиабатических реакторах, но может также происходить в реакторах с подогревом.

Реакция парового риформинга проходит с поглощением большого количества тепла. Для достижения удовлетворительной степени конверсии метана в исходном газе необходимы высокие температуры, как правило температуры, превышающие 800-850°C. SMR состоит из нескольких труб, заполненных зернами катализатора, внутри печи. Длина труб, как правило, составляет 10-13 м, внутренний диаметр - 80-160 мм. Горелки, размещенные в печи, обеспечивают необходимое тепло для реакций за счет сжигания топливного газа. Максимальный средний тепловой поток зачастую составляет 80000-90000 ккал/ч/м² внутренней поверхности трубы. Общее ограничение теплового потока обусловлено механическими факторами, поэтому мощность повышается за счет увеличения количества труб и размера печи. Подробная информация о реакторной системе типа SMR известна из литературы, например из работы "Производство синтез-газа для синтеза Фишера-Тропша" (Synthesis gas production for FT synthesis); раздел 4, с. 258-352, 2004. При использовании по тексту настоящего документа аббревиатура "SMR" обозначает вышеописанный трубчатый реактор парового риформинга метана с внешним обогревом.

Обычно перед подачей в реакторную систему исходный газ подвергают обессериванию для предотвращения дезактивации катализаторов в процессе.

При необходимости в качестве начального этапа процесса, который, как правило, осуществляют после этапа обессеривания, углеводородный газ вместе с паром и, возможно, также с водородом и/или другими компонентами, такими как диоксид углерода, также будет подвергаться предварительному риформингу в соответствии с реакцией (iv) в температурном диапазоне приблизительно 350-550°C для конверсии высших углеводородов. Это устраняет риск образования углерода из высших углеводородов на катализаторе на последующих этапах процесса. При необходимости с газом, выходящим с этапа предварительного риформинга, также может смешиваться диоксид углерода или другие компоненты с образованием исходного газа.

Как правило, исходный газ, поступающий в реакторную систему, подвергают предварительному нагреву. Однако из-за теплового потока от структурированного катализатора исходный газ, поступающий в реакторную систему, может быть относительно холодным. Таким образом, может быть достаточно предварительного нагрева исходного газа до температуры приблизительно от 200°C до приблизительно 450°C.

Термин "электропроводящий" означает материалы с удельным электрическим сопротивлением в диапазоне от 10^{-5} до 10^{-8} Ω·м при 20°C. Таким образом, электропроводящими материалами являются, например, металлы, такие как медь, серебро, алюминий, хром, железо, никель или сплавы металлов. Кроме того, термин "электроизоляционный" означает материалы с удельным электрическим сопротивлением выше 10 Ω·м при 20°C, например, в диапазоне 10^9 - 10^{25} Ω·м при 20°C.

Если реакторная система содержит теплоизоляционный слой между структурированным катализатором и корпусом высокого давления, между структурированным катализатором и корпусом высокого давления обеспечивается необходимая тепло- или электроизоляция. Наличие теплоизоляционного слоя между структурированным катализатором и корпусом высокого давления помогает избежать чрезмерного нагрева корпуса высокого давления и способствует снижению теплопотери в окружающую среду. Температуры в структурированном катализаторе, по меньшей мере в некоторых его частях, могут достигать приблизительно 1300°C, однако с помощью теплоизоляционного слоя между структурированным

катализатором и корпусом высокого давления можно поддерживать более низкую температуру корпуса высокого давления, например 500 или даже 200°C, что является преимуществом, поскольку типичные материалы из конструкционной стали обычно не могут использоваться под нагрузкой при температурах выше 1000°C. Кроме того, теплоизолирующий слой между корпусом высокого давления и структурированным катализатором помогает контролировать электрический ток в системе реактора, поскольку теплоизоляционный слой также является электроизоляционным. Теплоизоляционный слой может представлять собой один или более слоев твердого материала, такого как керамика, инертный материал, огнеупорный материал, газовый барьер или их комбинация. Таким образом, также возможно, чтобы часть теплоизоляционного слоя составлял или образовывал продувочный газ или газ внутри катализатора.

Кроме того, следует отметить, что термин "теплоизоляционный материал" означает материалы с теплопроводностью приблизительно 10 Вт(м⁻¹·К⁻¹) или ниже. Примерами теплоизоляционных материалов являются керамика, огнеупорный материал, материалы на основе оксида алюминия, материалы на основе диоксида циркония и т.п.

Любые соответствующие зазоры между структурированным катализатором, теплоизоляционным слоем, корпусом высокого давления и/или любыми другими компонентами внутри реакторной системы предпочтительно заполнены инертным материалом, например, в виде зерен инертного материала. Такими зазорами могут быть, например, зазор между нижней стороной структурированного катализатора и дном корпуса высокого давления и зазор между сторонами структурированного катализатора и изоляционным слоем, покрывающим внутренние стороны кожуха высокого давления. Инертным материалом может быть, например, керамический материал в виде зерен или плитки. Инертный материал способствует контролю распределения газа в реакторной системе и контролю потока газа через структурированный катализатор. Кроме того, инертный материал, как правило, имеет теплоизоляционный эффект.

В одном из вариантов осуществления изобретения расчетное давление корпуса высокого давления находится в диапазоне 5-30 бар. Для конфигурации малого масштаба расчетное давление корпуса высокого давления может находиться в диапазоне 5-15 бар. Поскольку самой горячей частью реакторной системы является структурированный катализатор, вокруг которого внутри корпуса высокого давления реакторной системы будет находиться теплоизоляционный слой, температура корпуса высокого давления будет сохраняться на значительно более низком уровне, чем максимальная рабочая температура. Это позволяет иметь относительно низкую расчетную температуру корпуса высокого давления, например 700 или 500°C, предпочтительно 300 или 200°C, при максимальной рабочей температуре на структурированном катализаторе 900 или даже 1100°C или даже до 1300°C. Прочность материала выше при более низкой из этих температур (соответствующей расчетной температуре корпуса высокого давления, как указано выше); это означает, что в отличие от реактора парового риформинга метана с внешним нагревом, такого как SMR с верхним или боковым нагревом, реакторная система по настоящему изобретению может быть рассчитана на работу при (более) высоком давлении. В SMR максимальная температура стенки трубы может быть не выше 1000°C. Еще одно преимущество состоит в том, что из-за более низкой расчетной температуры по сравнению с SMR в некоторых случаях толщина корпуса высокого давления может быть уменьшена, что снижает затраты.

В одном из вариантов осуществления изобретения расчетное давление корпуса высокого давления находится в диапазоне 30-200 бар, предпочтительно в диапазоне 80-180 бар.

Реакторная система по изобретению может представлять собой часть установки, такой как водородная установка. Такая установка может преимущественно включать один или более компрессоров и/или насосов по ходу процесса перед реакторной системой по изобретению. Компрессоры/насосы предназначены для сжатия исходного газа до давления 30-200 бар перед подачей в реакторную систему. Компоненты исходного газа, в частности пар, водород и исходный углеводородный газ, могут по отдельности подвергаться сжатию и подаваться по отдельности в реакторную систему по изобретению. Если перед подачей в реакторную систему по изобретению осуществляют сжатие исходного газа и реакторная система содержит корпус высокого давления, расчетное давление которого составляет 30-200 бар, этап сжатия после реакторной системы по изобретению может быть упрощен или полностью исключен. В водородной установке, которая является частью нефтеперерабатывающего завода, где для гидроочистки используют водородный продукт, от компрессора для гидроочистки можно отказаться, если на выходе из реакторной системы давление газообразного продукта составляет приблизительно 150-200 бар.

В одном из вариантов осуществления удельное сопротивление макроскопической структуры находится в диапазоне 10⁻⁵-10⁻⁷ Ω·м. Материал с удельным сопротивлением в этом диапазоне обеспечивает эффективный нагрев структурированного катализатора при подаче энергии от источника питания. Удельное сопротивление графита составляет приблизительно 10⁻⁵ Ω·м при 20°C, удельное сопротивление кантала составляет приблизительно 10⁻⁶ Ω·м при 20°C, удельное сопротивление нержавеющей стали составляет приблизительно 10⁻⁷ Ω·м при 20°C. Кантал - торговая марка семейства сплавов железо-хром-алюминий (FeCrAl). Макроскопическая структура может быть, например, изготовлена из сплава FeCrAlloy, имеющего удельное сопротивление приблизительно 1,5·10⁻⁶ Ω·м при 20°C.

Следует отметить, что система по изобретению может включать в себя любое подходящее количе-

ство источников питания и любое подходящее количество проводников, соединяющих источники питания и макроскопические структуры структурированного катализатора.

В соответствии с одним из вариантов осуществления реакторной системы каждый из по меньшей мере двух проводников проходит через корпус высокого давления в фитинге таким образом, что по меньшей мере два проводника электрически изолированы от корпуса высокого давления. Фитинг может быть частично изготовлен из пластика и/или керамического материала. Термин "фитинг" означает устройство, которое позволяет механически соединять две части оборудования, которые находятся в такой конфигурации под нагрузкой. С его использованием может поддерживаться давление внутри корпуса высокого давления, даже если через него проходят по меньшей мере два проводника. В качестве неограничивающих примеров фитингов можно привести электроизоляционные фитинги, диэлектрические фитинги, силовые компрессионные уплотнения, компрессионные фитинги или фланцы. Корпус высокого давления, как правило, содержит боковые стенки, торцевые стенки, фланцы и, возможно, другие элементы. Термин "корпус высокого давления" может относиться к любому из этих компонентов.

Фитинги соединены с передней частью макроскопической структуры. Например, фитинги расположены по ходу процесса перед передней частью макроскопической структуры (относительно направления исходного газа). Тем самым температура самих фитингов будет относительно низкой. С помощью комбинации теплоизоляционного слоя и фитингов в относительно холодной части корпуса высокого давления можно обеспечить давление в корпусе высокого давления более 5 бар, несмотря на то что фитинги проходят через стенку корпуса высокого давления и что максимальная температура структурированного катализатора может достигать около 950°C. В случае нагрева фитингов до высоких температур существует риск возникновения механических дефектов, например деформаций, и вероятно утечка газа из корпуса высокого давления. Кроме того, следует избегать электрического соединения между как минимум двумя проводниками и корпусом высокого давления. Для этого важно избегать чрезмерного нагрева фитингов. Например, фитинг может содержать полимер, а также компрессионный фитинг.

В одном из вариантов осуществления изобретения корпус высокого давления также имеет одно или более входных отверстий, расположенных рядом или в комбинации с по меньшей мере одним фитингом, чтобы предоставить возможность охлаждающему газу проходить через, вокруг, рядом или внутри по меньшей мере одного проводника внутри указанного корпуса высокого давления. Таким образом, обеспечивается охлаждение проводников и температура нагрева фитинга сохраняется на низком уровне. Если охлаждающий газ не используют, проводники могут нагреваться исходным газом, подаваемым в реакторную систему, резистивным нагревом проводника из-за подачи тока и/или в результате теплопередачи от структурированного катализатора. Охлаждающий газ может, например, представлять собой водород, азот, пар, диоксид углерода или их смеси. Температура охлаждающего газа на подаче в корпус высокого давления может составлять, например, приблизительно 100, или 200, или 250°C. В одном из вариантов осуществления проводники являются полыми, чтобы обеспечить возможность прохождения охлаждающего газа через проводники и охлаждения их изнутри. Поддерживая низкую температуру фитинга, например, на уровне около 100-200°C легче обеспечить герметичную конфигурацию. В одном из вариантов осуществления в качестве охлаждающего газа в корпус высокого давления подают часть исходного газа, например диоксид углерода и/или пар. В еще одном варианте осуществления в качестве охлаждающего газа используют часть исходного газа или газ того же состава, что и исходный газ.

В одном из вариантов осуществления реакторная система дополнительно содержит внутреннюю трубу, при этом между ней и структурированным катализатором осуществляется теплообмен, причем внутренняя труба выполнена с возможностью отвода газообразного продукта из структурированного катализатора таким образом, что между газообразным продуктом, поступающим через внутреннюю трубу или трубы, осуществляется теплообмен с газом, поступающим через структурированный катализатор, тем не менее внутренняя труба электрически изолирована от структурированного катализатора. Такую конфигурацию именуют в настоящем документе байонетной реакторной системой. В этой конфигурации газообразный продукт во внутренней трубе способствует нагреванию технологического газа, поступающего через структурированный катализатор. Электрическая изоляция между внутренней трубой и структурированным катализатором может обеспечиваться за счет газа в зазоре между внутренней трубой и структурированным катализатором или за счет инертного материала, расположенного вокруг внутренней трубы и структурированного катализатора. Газ может проходить через структурированный катализатор в восходящем или нисходящем направлении. Несмотря на то что электрическая изоляция между внутренней трубой и структурированным катализатором также обеспечивает теплоизоляцию, такой эффект теплоизоляции никогда не бывает полным и некоторая теплопередача будет осуществляться через электроизоляционный слой.

В одном из вариантов осуществления изобретения соединение между структурированным катализатором и указанными по меньшей мере двумя проводниками представляет собой механическое соединение, сварное соединение, паяное соединение или их комбинацию. Структурированный катализатор может включать контактные выводы, физически и электрически соединенные со структурированным катализатором, чтобы обеспечить более эффективное электрическое соединение между макроскопиче-

ской структурой структурированного катализатора и по меньшей мере двумя проводниками. Термин "механическое соединение" означает соединение, в котором два компонента удерживаются вместе механически, например, посредством резьбового соединения или зажима, так что между компонентами может проходить ток.

В одном из вариантов осуществления изобретения макроскопические структуры в наборе макроскопических структур могут быть электрически соединены между собой. Соединение между двумя или более макроскопическими структурами может осуществляться посредством механического соединения, зажима, пайки, сварки или любой комбинации этих методов соединения. Каждая макроскопическая структура может включать контактные выводы, чтобы обеспечить более эффективное электрическое соединение. Две или несколько макроскопических структур могут быть подключены к источнику питания последовательно или параллельно. Электрическое соединение между двумя или более макроскопическими структурами предпочтительно является связным и однородным вдоль поверхности соединения между двумя или более макроскопическими структурами, так что две или более макроскопических структур действуют как единый связный или внутренне цельный материал, тем самым обеспечивается однородная электропроводность двух или нескольких макроскопических структур. В качестве альтернативы или дополнительно структурированный катализатор может включать набор макроскопических структур, которые электрически не соединены между собой. Вместо этого две или несколько макроскопических структур размещены вместе внутри корпуса высокого давления, но электрически не соединены друг с другом. Таким образом, в этом случае структурированный катализатор содержит макроскопические структуры, подключенные к источнику питания параллельно.

Керамическое покрытие с каталитически активным материалом или без него может быть нанесено непосредственно на металлическую поверхность путем протравной грунтовки. Протравная грунтовка является известной технологией, ее описание приведено в работе, например Cybulski, A., Moulijn, J.A., "Структурированные катализаторы и реакторы" (Structured catalysts and reactors), Marcel Dekker, Inc., Нью-Йорк, 1998, глава 3, в ссылочных материалах в настоящем документе. Керамическое покрытие может быть нанесено на поверхность макроскопической структуры, а затем может быть добавлен каталитически активный материал. В качестве альтернативы на макроскопическую структуру наносят керамическое покрытие, содержащее каталитически активный материал.

В результате экструзии и спекания или 3D-печати и спекания получают однородную макроскопическую структуру связной формы, на которую впоследствии можно нанести керамическое покрытие.

Спекание макроскопической структуры и керамического покрытия может осуществляться в окислительной атмосфере для образования химических связей между керамическим покрытием и макроскопической структурой. Это обеспечивает особенно высокую теплопроводность между макроскопической структурой и каталитически активным материалом, который расположен на подложке из керамического покрытия. Таким образом, структурированный катализатор оптимизирован с точки зрения передачи тепла активному каталитическому центру, а также реакторная система, в которой находится структурированный катализатор, может быть оптимизирована и ограничиваться, главным образом, скоростью химической реакции. Теплоотдача извне корпуса высокого давления к структурированному катализатору не осуществляется, как в случае известных SMR, где теплопередача происходит через стенки труб к катализатору внутри труб.

В одном из вариантов осуществления изобретения структурированный катализатор имеет по меньшей мере одну электроизоляционную часть, с помощью которой длина пути тока между проводниками увеличивается и становится больше длины структурированного катализатора по наибольшему измерению. Путь тока между проводниками больше, чем наибольшее измерение структурированного катализатора может быть обеспечен за счет расположения между проводниками электроизоляционной части (частей), когда ток не проходит через некоторую часть структурированного катализатора. Такие электроизоляционные части предназначены для увеличения пути тока и, таким образом, увеличения сопротивления в структурированном катализаторе. Тем самым путь тока через структурированный катализатор может быть, например, более чем на 50, 100, 200, 1000 или 10000% длиннее наибольшего измерения структурированного катализатора.

Кроме того, такие электроизоляционные части предназначены для направления тока от одного проводника, который расположен ближе к передней части структурированного катализатора, чем к задней части структурированного катализатора, к задней части структурированного катализатора и обратно ко второму проводнику, расположенному ближе к передней части структурированного катализатора, чем к задней части. Предпочтительно ток проходит от передней части конца структурированного катализатора к задней части и обратно к передней части. Как показано на фигурах, передней частью структурированного катализатора является его верхняя часть. Стрелка, обозначенная буквой "z" на фиг. 5-7, указывает ось z по длине структурированного катализатора. Основной путь тока через структурированный катализатор будет иметь положительное или отрицательное значение z-координаты соответствующего вектора плотности тока на большей части пути тока. "Основной путь тока" означает путь электронов через макроскопическую структуру структурированного катализатора с наибольшей плотностью тока. Основным путем тока можно также понимать как путь, имеющий минимальную длину, через макроскопическую

структуру структурированного катализатора. С геометрической точки зрения, главный путь тока может быть количественно определен как наибольший вектор плотности тока в плоскости, перпендикулярной направлению потока газа в связанной секции макроскопической структуры. В нижней части структурированного катализатора, как показано на фигурах, ток изменит направление, и здесь z-координата соответствующего вектора плотности тока будет равна нулю.

При использовании по тексту настоящего документа термин "связная секция" означает поперечное сечение макроскопической структуры, где все стенки связанной секции геометрически соединены с одной или несколькими другими стенками связанной секции в одной и той же плоскости.

В одном из вариантов осуществления изобретения структурированный катализатор имеет по меньшей мере одну электроизоляционную часть, выполненную с возможностью направления тока через указанный структурированный катализатор для обеспечения ненулевого значения компонента вектора плотности тока основного пути тока по меньшей мере для 70% длины указанного структурированного катализатора параллельно длине указанного структурированного катализатора. Таким образом, по меньшей мере для 70% длины указанного структурированного катализатора вектор плотности тока будет иметь положительное или отрицательное значение компонента, параллельно длине указанного структурированного катализатора. Таким образом, по меньшей мере для 70%, например для 90 или 95% длины структурированного катализатора, т.е. по оси z структурированного катализатора, показанной на фиг. 5-10, вектор плотности тока основного пути тока будет иметь положительное или отрицательное значение компонента по оси z структурированного катализатора. Это означает, что ток направляют от передней части структурированного катализатора к задней его части, а затем снова направляют к передней части. Тепло от структурированного катализатора поглощается в ходе нагрева газа, поступающего в переднюю часть структурированного катализатора, и в ходе эндотермической реакции парового риформинга над структурированным катализатором. Поэтому передняя часть структурированного катализатора остается более холодной, чем задняя часть, и при условии, что вектор плотности тока основного пути тока имеет ненулевое значение компонента, параллельно длине указанного структурированного катализатора, это обеспечивает профиль практически постоянно увеличивающихся температур, что, в свою очередь, обеспечивает управляемый фронт реакции. В одном из вариантов осуществления вектор плотности тока имеет ненулевое значение компонента параллельно длине указанного структурированного катализатора для 70% длины указанного структурированного катализатора, предпочтительно для 80%, более предпочтительно для 90%, еще более предпочтительно для 95% длины указанного структурированного катализатора. Следует отметить, что термин "длина структурированного катализатора" означает измерение структурированного катализатора в направлении газового потока. У структурированных катализаторов, показанных на фигурах, длина соответствует продольному направлению, т.е. длина является наибольшим измерением катализатора. На некоторых фигурах это направление указано стрелкой, обозначенной буквой z.

В качестве неограничивающих примеров изоляционных частей можно привести прорези, щели или отверстия в конструкции. При необходимости в прорезях в конструкции можно использовать твердый изоляционный материал, такой как керамика. В случае когда твердый изолирующий материал представляет собой пористый керамический материал, каталитически активный материал может преимущественно вводиться в поры, например, посредством пропитки. Твердый изолирующий материал внутри прорези помогает изолировать части структурированного катализатора по сторонам прорези друг от друга. При использовании по тексту настоящего изобретения термин "наибольшее измерение структурированного катализатора" означает наибольшее внутреннее измерение геометрической формы, занимаемой структурированным катализатором. Если структурированный катализатор имеет форму коробки, наибольшим измерением будет диагональ от одного угла до самого дальнего угла, которую также именуют пространственной диагональю.

Следует отметить, что даже несмотря на то что благодаря электроизоляционным частям, предусмотренным для увеличения пути тока, ток может проходить через структурированный катализатор с изменением направления, газ, проходящий через реакторную систему, поступает в одну часть реакторной системы и один раз проходит через структурированный катализатор перед тем, как выйти из реакторной системы. В соответствующих зазорах между структурированным катализатором и остальной частью реакторной системы предпочтительно присутствует инертный материал, чтобы внутри реакторной системы газ проходил через структурированный катализатор и каталитически активный материал.

В одном варианте осуществления длина газового канала через структурированный катализатор меньше, чем длина пути тока от одного проводника через структурированный катализатор к следующему проводнику. Отношение длины газового канала к длине пути тока может быть меньше 0,6 или 0,3, 0,1 или даже 0,002.

В одном из вариантов осуществления структурированный катализатор имеет по меньшей мере одну электроизоляционную часть, с помощью которой ток направляют через структурированный катализатор по зигзагообразному пути. В настоящем документе термин "зигзагообразный путь" означают путь от одного проводника к другому, направление которого меняется под разными углами. Зигзагообразный путь - это, например, путь, который идет вверх, поворачивает, а затем идет вниз. Зигзагообразный путь

может иметь множество поворотов, он может идти вверх, а затем вниз много раз при прохождении через структурированный катализатор, даже если одного поворота достаточно, чтобы сделать путь зигзагообразным.

Следует отметить, что изолирующие части, предназначенные для увеличения пути прохождения тока, не обязательно связаны с керамическим покрытием на макроскопической структуре, хотя это керамическое покрытие также считается электроизоляционным, оно не изменяет длину пути тока между проводниками, подключенными к макроскопической структуре.

В одном из вариантов осуществления изобретения макроскопическая структура имеет множество параллельных или почти параллельных каналов, множество непараллельных каналов и/или множество каналов с меняющимся направлением, при этом каналы ограничены стенками. Таким образом, можно использовать несколько различных форм макроскопической структуры до тех пор, пока площадь поверхности структурированного катализатора, на которую воздействует газ, будет максимальной. В предпочтительном варианте осуществления макроскопическая структура имеет параллельные каналы, поскольку такие параллельные каналы обеспечивают очень небольшой перепад давления в структурированном катализаторе. В предпочтительном варианте осуществления параллельные продольные каналы расположены под углом относительно продольной оси макроскопической структуры. Таким образом, молекулы газа, поступающего через макроскопическую структуру, будут ударяться о стенки внутри каналов, а не просто поступать прямо через канал без соприкосновения со стенкой. Размер каналов должен быть таким, чтобы обеспечить достаточное сопротивление макроскопической структуры. Например, каналы могут быть квадратными (в поперечном сечении, перпендикулярном каналам) с длиной стороны 1-3 мм, однако также возможны каналы с максимальной протяженностью в поперечном сечении примерно до 4 см. Кроме того, толщина стенок должна быть достаточно малой, чтобы обеспечить относительно большое электрическое сопротивление, и достаточно большой, чтобы обеспечить достаточную механическую прочность. Толщина стенок может, например, составлять 0,2-2 мм, например, приблизительно 0,5 мм, а толщина керамического покрытия, расположенного на стенках, составляет 10-500 мкм, например 50-200 мкм, например 100 мкм. В еще одном варианте осуществления макроскопическая структура структурированного катализатора имеет поперечное гофрирование.

В целом, когда макроскопическая структура имеет параллельные каналы, перепад давления от входа к выходу из реакторной системы может быть значительно снижен по сравнению с реактором, в котором материал катализатора находится в форме зерен, таким как стандартный SMR.

В одном из вариантов осуществления изобретения реакторная система дополнительно содержит слой второго каталитического материала по ходу процесса перед структурированным катализатором внутри корпуса высокого давления. В настоящем документе термин "по ходу процесса перед" означает "перед" по направлению потока исходного газа. Таким образом, в настоящем документе термин "по ходу процесса перед" означает, что исходный газ направляют через слой второго каталитического материала до подачи в структурированный катализатор. Это обеспечивает ситуацию, когда такой второй каталитический материал может использоваться для предварительного риформинга подаваемого газа (в соответствии с реакцией (iv) выше), так что в реакторной системе осуществляют предварительный риформинг и паровой риформинг внутри одного корпуса высокого давления. Это также может обеспечить ситуацию, когда углеводороды в исходном газе реагируют с паром и/или CO_2 над вторым каталитическим материалом (например, в соответствии с реакциями (i)-(v), приведенными выше) и когда технологический газ, подаваемый к структурированному катализатору, имеет более низкое содержание углеводородов, чем исходный газ для второго каталитического материала. Второй катализатор может в качестве альтернативы альтернативно или дополнительно представлять собой катализатор, приспособленный также для улавливания соединений серы в исходном газе. Слой второго каталитического материала не требует специального нагрева, однако может осуществляться не прямой нагрев слоя второго каталитического материала, если он находится в непосредственной близости от структурированного катализатора. В качестве альтернативы может осуществляться не прямой нагрев второго каталитического материала.

В одном из вариантов осуществления изобретения реакторная система дополнительно содержит третий каталитический материал в виде зерен, экструдатов или гранул катализатора, которые загружены в каналы структурированного катализатора. Таким образом, в этом варианте осуществления реакторная система будет иметь каталитически активный материал в покрытии макроскопической структуры и третий каталитический материал в виде зерен, экструдатов или гранул внутри каналов структурированного катализатора. Это позволяет повысить каталитическую реакционную способность в каналах или в сегментах каналов структурированного катализатора. Чтобы прояснить используемую в настоящем документе терминологию, следует отметить, что термин "структурированный катализатор" может также относиться к первому каталитическому материалу, чтобы отличать его от второго, и/или третьего, и/или четвертого каталитического материала.

Зерна, например, могут иметь такой размер, который приблизительно соответствует размеру каналов, чтобы сформировать единую цепочку зерен, уложенных друг на друга внутри канала макроскопической структуры. В качестве альтернативы зерна, экструдаты или гранулы могут иметь размер, значительно меньшим, чем размер канала, для образования уплотненного слоя внутри каждого канала. При

использовании по тексту настоящего изобретения термин "зерно" означает любую определенную структуру, имеющую максимальный внешний размер в диапазоне миллиметров или сантиметров, в то время как термины "экструдат" и "гранулят" определяют материал катализатора с максимальным внешним размером в определенном диапазоне.

В одном из вариантов осуществления изобретения внутри корпуса высокого давления после указанного структурированного катализатора размещен слой четвертого каталитического материала. Такой четвертый каталитический материал может быть в виде зерен, экструдатов или гранул катализатора. Это обеспечивает ситуацию, когда четвертый каталитический материал может быть использован для снижения температуры приближения к равновесным условиям для газа, покидающего структурированный катализатор, путем создания псевдоадиабатического уравнивания реакции парового риформинга.

В одном варианте осуществления второй, третий и четвертый каталитические материалы представляют собой каталитические материалы, подходящие для реакции парового риформинга, реакции предварительного риформинга или реакции конверсии водяного газа. Примеры подходящих катализаторов: $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$, $\text{Ni/CaAl}_4\text{O}_4$, $\text{Ni/Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Cu/Zn/Al}_2\text{O}_3$. В конфигурации, где реакторная система содержит комбинацию второго, третьего и четвертого каталитического материала, катализатор каждого каталитического материала может быть различным.

В одном из вариантов осуществления изобретения материал макроскопической структуры подобран таким образом, чтобы путем нагрева материала сопротивлением создавался тепловой поток $500\text{--}50000\text{ кВт/м}^2$. Предпочтительно нагрев сопротивлением материала обеспечивает тепловой поток в диапазоне $5\text{--}12\text{ кВт/м}^2$, например в диапазоне $8\text{--}10\text{ кВт/м}^2$. Тепловой поток определяется как количество тепла на геометрическую площадь поверхности, подверженной воздействию газа.

В одном из вариантов осуществления изобретения геометрическая площадь поверхности макроскопической структуры находится в диапазоне $100\text{--}3000\text{ м}^2/\text{м}^3$, например $500\text{--}1100\text{ м}^2/\text{м}^3$. Тепловой поток от материала преимущественно выбирают в соответствии с реакционной способностью каталитически активного материала.

В одном из вариантов осуществления изобретения структурированный катализатор содержит первую часть, выполненную с возможностью создания первого теплового потока, и вторую часть, выполненную с возможностью создания второго теплового потока, причем первый тепловой поток меньше второго теплового потока, при этом первая часть находится по ходу процесса перед второй частью. В настоящем документе термин "первая часть находится по ходу процесса перед второй частью" означает, что газ, подаваемый в реакторную систему, достигает первой части до того, как газ достигает второй части. Первая часть и вторая часть структурированного катализатора могут быть двумя разными макроскопическими структурами с керамическим покрытием, на котором расположен каталитически активный материал, при этом такие две разные макроскопические структуры могут быть расположены так, чтобы генерировать разные тепловые потоки для заданных значений электрического тока и напряжения. Например, передняя часть структурированного катализатора может иметь большую площадь поверхности, чем задняя часть структурированного катализатора. Это может быть достигнуто за счет того, что структурированный катализатор во второй части может иметь меньшую площадь поперечного сечения, чем площадь поперечного сечения катализатора в первой части. В качестве альтернативы, путь тока через первую часть структурированного катализатора может быть менее искривленным, чем путь тока через вторую часть структурированного катализатора, таким образом, путь тока через вторую часть будет изменять направление большее количество раз, чем в первой части структурированного катализатора, в результате чего ток генерирует большее количество тепла во второй части структурированного катализатора, чем в первой части. Как упоминалось ранее, из-за прорезей в макроскопической структуре путь тока через макроскопическую структуру может быть зигзагообразным. Следует отметить, что в первую и вторую часть структурированного катализатора могут подаваться ток и напряжения с разными значениями, чтобы иметь возможность обеспечивать тепловые потоки с разными значениями. Тем не менее разные тепловые потоки в первой и второй части также могут быть обеспечены путем подачи через первую и вторую часть тока и напряжения с одинаковыми значениями из-за различных физических свойств материалов в первой и второй части, как указано выше.

В одном из вариантов осуществления изобретения реакторная система дополнительно содержит систему контроля, выполненную с возможностью контроля подачи электроэнергии, чтобы температура газа, выходящего из корпуса высокого давления, была в определенном диапазоне и/или для того, чтобы степень конверсии углеводородов в исходном газе была в определенном диапазоне, и/или для того, чтобы мольная концентрация метана в сухом состоянии была в определенном диапазоне, и/или для приближения к условиям равновесия реакции парового риформинга в определенном диапазоне.

Как правило, максимальная температура газа составляет $500\text{--}1000^\circ\text{C}$, например $850\text{--}1000^\circ\text{C}$, например приблизительно 950°C , но возможны и более высокие температуры, например до 1300°C . Однако максимальная температура газа, выходящего из реакторной системы, может составлять всего 500°C , например, в случае когда реакторная система является байонетной. Максимальная температура газа будет достигаться ближе к самой нижней части структурированного катализатора относительно направления

потока исходного газа. Однако при использовании фигуры байонетного типа максимальная температура газа, выходящего из реакторной системы, может быть несколько ниже из-за теплообмена с подаваемым газом; максимальная температура газа, выходящего из байонетной реакторной системы по изобретению может составлять 500-900°C. Контроль подачи электроэнергии означает контроль электрической мощности от источника питания. Контроль подачи электроэнергии может, например, осуществляться как контроль напряжения и/или тока, подаваемого от источника электрического питания, как контроль путем включения/выключения источника электрического питания или с помощью комбинации указанных способов. На структурированный катализатор может подаваться переменный или постоянный ток.

Напряжение между по меньшей мере двумя проводниками может иметь любое значение, подходящее для обеспечения необходимого теплового потока. Если напряжение слишком низкое, тепловой поток может быть недостаточным, а если напряжение слишком высокое, увеличивается риск возникновения дуговых разрядов. Примеры значений напряжения: 50-4000 В, например 100-1000 В. Такие значения обеспечивают возможность компактной макроскопической структуры и, следовательно, реакторной системы. Через макроскопическую структуру между проводниками может подаваться ток любого значения, подходящего для необходимого теплового потока с выбранным напряжением. Значение тока может, например, быть в диапазоне 100-2000 А, например в диапазоне 200-1500 А.

Заданный диапазон температур газа, выходящего из корпуса высокого давления/реакторной системы, предпочтительно составляет 500-1300°C, предпочтительно 800-1150°C, например 900-1000°C. Предпочтительно диапазон температур приближения к равновесным условиям реакции парового риформинга метана составляет 1-60°C, более предпочтительно 5-30°C, наиболее предпочтительно 5-20°C.

Чтобы контролировать температуру реакции, необходимо обеспечить равновесие тепла, подводимого к реакторной системе или отводимого из реакторной системы, с теплом, потребляемым/производимым в ходе химической реакции. Подача/отвод тепла должны быть уравновешены скоростью реакции и, в частности, температурой приближения к равновесным условиям, определенной β , где β -отношение между коэффициентом реакции и константой равновесия реакции. Если значение β приближается к 1, это означает, что реакционная смесь близка к равновесию, а значения, приближающиеся к 0, означают, что реакционная смесь далека от равновесия. В целом желательно иметь как можно более высокую скорость реакции, которая достигается при низком β , при условии, что можно в достаточной степени параллельно регулировать температуру, уравнивая добавляемую энергию.

В случае эндотермической реакции парового риформинга метана необходимо подавать добавочное тепло для продолжения реакции, поскольку в противном случае реакция будет уравновешена, значение β приблизится к 1 и реакция замедлится. Тем не менее, с другой стороны, желательно, чтобы повышение температуры соответствовало скорости реакции, поскольку воздействие высоких температур на непрореагировавшие углеводороды может привести к нагарообразованию. Можно эффективно следить за этим путем приближения к равновесным условиям. Температуру приближения к равновесным условиям реакции парового риформинга определяют вначале путем расчета коэффициента реакции (Q) для определенного газа:

$$Q = \frac{y_{CO} \cdot y_{H_2}^3}{y_{CH_4} \cdot y_{H_2O}} \cdot P^2$$

Здесь y_j -мольная доля j соединения, а P -полное значение давления в барах. Это уравнение используют для определения температуры равновесия (T_{eq}), при которой данный коэффициент реакции равен константе равновесия:

$$Q = K_{SMR}(T_{eq})$$

где K_{SMR} - термодинамическая константа равновесия реакции парового риформинга метана. Температура приближения к равновесным условиям ($\Delta T_{равн., SMR}$) реакции парового риформинга метана определяется следующим образом:

$$\Delta T_{равн., SMR} = T - T_{eq}$$

где T - средняя массовая температура газа, окружающего используемый каталитический материал, такой как структурированный катализатор.

Для обеспечения хороших характеристик катализатора парового риформинга желательно, чтобы катализатор непрерывно работал в направлении уменьшения $\Delta T_{равн., SMR}$. Исторически крупномасштабные промышленные SMR имели температуру приближения к равновесным условиям 5-20°C на выходе.

Применение настоящего изобретения позволяет осуществлять контроль теплового потока и согласовывать его непосредственно с кинетическими характеристиками структурированного катализатора, поскольку они в некоторой степени независимы.

В одном из вариантов осуществления изобретения в реакторной системе отношение между эквивалентным диаметром площади горизонтального поперечного сечения структурированного катализатора и высотой структурированного находится в диапазоне 0,1-2,0. Эквивалентный диаметр площади поперечного сечения реакторной системы определяется как диаметр окружности с площадью эквивалентной площади поперечного сечения. Когда отношение между эквивалентным диаметром площади и высотой

структурированного катализатора составляет 0,1-2,0, корпус высокого давления, в которой находится структурированный катализатор, может быть относительно небольшой по сравнению с существующими SMR. Каждая реакторная система может обрабатывать большее количество подаваемого газа, чем это возможно в одной трубе в SMR. Тем самым может быть уменьшено количество внешних трубопроводов, подводимых к реакторной системе по сравнению с известными SMR, и, таким образом, затраты на такие трубопроводы снижаются. Как правило, газ проходит через реакторную систему в восходящем или нисходящем направлении, так что газ поступает через каналы в структурированном катализаторе в направлении высоты структурированного катализатора. Когда структурированный катализатор содержит несколько макроскопических структур или набор макроскопических структур, отдельные макроскопические структуры внутри массива могут быть размещены рядом, друг на друге или может быть комбинированное расположение макроскопических структур. Подчеркивается, что, когда структурированный катализатор содержит более одной макроскопической структуры, размеры структурированного катализатора определяются размерами нескольких макроскопических структур. Таким образом, например, если структурированный катализатор состоит из двух установленных друг на друга макроскопических структур, каждая из которых имеет высоту h , высота структурированного катализатора составляет $2h$.

Объем структурированного катализатора выбирают с учетом желательной температуры, в том числе температуры приближения к равновесным условиям, и/или желательной степени конверсии углеводородов, и/или сухой мольной концентрации углеводородов в газообразном продукте, и/или температуры вне системы реактора, коррелирующей с тепловыделением макроскопической структуры, и/или чтобы обеспечить мольную концентрацию сухих углеводородов в газообразном продукте в заданном диапазоне и/или обеспечить температуру приближения к равновесным условиям реакции парового риформинга метана (реакции (i)) в заданном диапазоне.

В одном из вариантов осуществления изобретения высота реакторной системы составляет 0,5-7 м, более предпочтительно 0,5-3 м. Высота реакторной системы может составлять, например, менее 5 м, предпочтительно менее 2 м или даже 1 м. Размеры реакторной системы и структурированного катализатора внутри реакторной системы являются взаимосвязанными. Очевидно, что из-за корпуса высокого давления и теплоизоляционного слоя реакторная система имеет несколько больший размер, чем сам структурированный катализатор. Для сравнения SMR в промышленном масштабе обычно конструируют из катализаторных труб длиной 10 м или более, чтобы максимально увеличить площадь внешней поверхности труб. Настоящее изобретение имеет то преимущество, что конструкция реакторной системы не имеет таких ограничений.

По тексту настоящего изобретения значение термина "реакторная система, включающая структурированный катализатор" не ограничивается реакторной системой только с одной макроскопической структурой. Напротив, этот термин означает как структурированный катализатор с макроскопической структурой, керамическим покрытием и каталитически активным материалом, так и с набором таких макроскопических структур.

Еще один аспект изобретения относится к способу парового риформинга исходного газа, содержащего углеводороды, в реакторной системе, содержащей корпус высокого давления, в котором расположен структурированный катализатор для катализа парового риформинга исходного газа, содержащего углеводороды. На структурированном катализаторе, включающем макроскопическую структуру из электропроводящего материала, и на самой макроскопической структуре расположено керамическое покрытие. Керамическое покрытие выступает в качестве подложки для каталитически активного материала, а между структурированным катализатором и корпусом высокого давления в реакторной системе предусмотрен теплоизоляционный слой. В реакторной системе предусмотрен теплоизоляционный слой между структурированным катализатором и корпусом высокого давления.

Способ включает следующие этапы:

сжатие исходного газа, содержащего углеводороды, до давления по меньшей мере 5 бар;

подача сжатого исходного газа в реакторную систему;

реакция парового риформинга исходного газа над структурированным катализатором и отвод газообразного продукта из реакторной системы; и

подача тока через проводники, соединяющие источник питания, который расположен вне корпуса высокого давления, и структурированный катализатор,

при этом ток пропускают через макроскопическую структуру, в результате чего обеспечивается нагрев, по меньшей мере, части структурированного катализатора до температуры по меньшей мере 500°C.

Способ обеспечивает те же преимущества, что описаны для реакторной системы. Газообразный продукт является синтез-газом. Синтез-газ - это газ, содержащий монооксид углерода и водород, а также другие компоненты, такие как пар, диоксид углерода и метан. Тем не менее процесс может включать дополнительные этапы, на которых будет осуществляться переработка газообразного продукта, например очистка, повышение давления, нагревание, охлаждение, реакция конверсии водяного газа и т.д., с получением конечного газообразного продукта, который будет использоваться в процессе после реакторной системы по изобретению.

Следует отметить, что исходный газ может содержать отдельные исходные газы, такие как пар, уг-

леводородный газ, диоксид углерода и водород, и что этап сжатия исходного газа может включать сжатие отдельных исходных газов. Кроме того, следует отметить, что этапы процесса не обязательно должны выполняться в указанном порядке, например два этапа или несколько этапов могут выполняться одновременно или порядок может отличаться от вышеуказанного порядка.

В одном из вариантов осуществления процесс включает этап сжатия исходного газа по ходу процесса перед корпусом высокого давления до давления, по меньшей мере, в диапазоне 5 бар. Для конфигурации малого масштаба расчетное давление корпуса высокого давления может находиться в диапазоне 5-15 бар. Для крупномасштабных конфигураций расчетное давление корпуса высокого давления может составлять, например, 15, 30 бар или достигать 50 бар. Возможно даже использование корпуса высокого давления с расчетным давлением до 150 или 200 бар.

В одном из вариантов осуществления способа по изобретению температура исходного газа, поступающего в реакторную систему, составляет 200-700°C. Для SMR с внешним нагревом температуру исходного газа, как правило, повышают до температуры 450-650°C; однако, поскольку реакторная система, используемая в процессе, представляет собой реакторную систему с внутренним нагревом, температура исходного газа может составлять всего 200°C. Тем не менее во всех вариантах осуществления температура и давление исходного газа регулируются для обеспечения того, чтобы температура исходного газа была выше точки росы.

В одном из вариантов осуществления процесса по настоящему изобретению структурированный катализатор нагревают так, чтобы максимальная температура структурированного катализатора находилась в диапазоне 500-1300°C. Предпочтительно максимальная температура структурированного катализатора составляет 700-1100°C, например 900-1000°C. Максимальная температура структурированного катализатора зависит от материала макроскопической структуры. Таким образом, если макроскопическая структура изготовлена из сплава FeCrAlloy®, температура плавления которого составляет 1380-1490°C (в зависимости от фактических свойств сплава), максимальная температура должна быть несколько ниже точки плавления, например приблизительно 1300°C, если точка плавления макроскопической структуры составляет приблизительно 1400°C, так как при приближении к точке плавления материал станет мягким и пластичным. Максимальная температура может быть дополнительно ограничена износостойкостью покрытия и каталитически активного материала.

В одном из вариантов осуществления способ по настоящему изобретению включает этап подачи охлаждающего газа через входное отверстие в корпусе высокого давления, чтобы охлаждающий газ мог проходить через по меньшей мере один проводник и/или фитинг. Охлаждающим газом может быть предпочтительно водород, азот, пар, диоксид углерода или любой другой газ, подходящий для охлаждения области или зоны вокруг по меньшей мере одного проводника. В качестве охлаждающего газа в корпус высокого давления может подаваться часть исходного газа, например, диоксид углерода и/или пар.

В одном из вариантов осуществления процесса объемная скорость газа, оцениваемая как расход газа относительно геометрической площади поверхности структурированного катализатора, находится в диапазоне 0,6-60 $\text{нм}^3/\text{м}^2/\text{ч}$, например в диапазоне 3-17 $\text{нм}^3/\text{м}^2/\text{ч}$ или, например 9-14 $\text{нм}^3/\text{м}^2/\text{ч}$. Относительно занятого объема структурированного катализатора объемная скорость находится в диапазоне 700-70000 $\text{нм}^3/\text{м}^3/\text{ч}$, например в диапазоне 3500-20000 $\text{нм}^3/\text{м}^3/\text{ч}$ или в диапазоне 11000-16000 $\text{нм}^3/\text{м}^3/\text{ч}$. Если объемная скорость задана относительно объема активного катализатора, т.е. объема керамического покрытия, то объемная скорость находится в диапазоне 6000-1200000 $\text{нм}^3/\text{м}^3/\text{ч}$. Работа в этих диапазонах объемной скорости позволяет обеспечить необходимую степень конверсии. Следует отметить, что термин "объемная скорость газа" относится к объемной скорости газа, поступающего в реакторную систему, а именно как к скорости исходного, так и охлаждающего газа.

В одном из вариантов осуществления изобретения процесс дополнительно включает этап подачи охлаждающего газа через входное отверстие в корпусе высокого давления, чтобы охлаждающий газ мог проходить через по меньшей мере один проводник и/или фитинг. В качестве охлаждающего газа может использоваться любой подходящий газ, например, охлаждающий газ может представлять собой водород, азот, пар, диоксид углерода или их смеси. Охлаждающий газ может поступать через проводники и охлаждать их изнутри, в этом случае проводники должны быть полыми, чтобы вмещать охлаждающий газ. В качестве охлаждающего газа может использоваться часть исходного газа или газ того же состава, что и исходный газ.

Далее приводится подробное описание вариантов осуществления настоящего изобретения со ссылкой на прилагаемые чертежи. Приводится описание примеров вариантов осуществления, достаточно подробное для иллюстрации изобретения. Тем не менее такое подробное описание не ограничивает возможные модификации вариантов осуществления; напротив, цель состоит в том, чтобы охватить все возможные модификации, эквивалентные и альтернативные варианты, которые соответствуют существу и объему настоящего изобретения, согласно определению в прилагаемой формуле изобретения.

Краткое описание фигур

На фиг. 1а представлен поперечный разрез реакторной системы по изобретению со структурированным катализатором, включающим набор макроскопических структур, в соответствии с одним вариан-

том осуществления изобретения.

На фиг. 1b показана реакторная система, которая также показана на фиг. 1a, при этом на фиг. 1b удалена часть корпуса высокого давления и теплоизоляционного слоя.

На фиг. 2 приведен увеличенный вид части реакторной системы.

На фиг. 3a и 3b представлен вид в поперечном разрезе реакторной системы, включающей структурированный катализатор, в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения.

На фиг. 4 и 5 показан вариант осуществления структурированного катализатора с набором макроскопических структур, вид сверху и вид сбоку соответственно.

На фиг. 6 представлен вариант осуществления структурированного катализатора, который может использоваться в реакторной системе по изобретению.

На фиг. 7 и 8 показаны варианты осуществления структурированного катализатора с соединителями.

На фиг. 9a представлен вариант осуществления структурированного катализатора, который может использоваться в реакторной системе по изобретению.

На фиг. 9b показана плотность тока структурированного катализатора согласно фиг. 9a в функциональной зависимости от электрического эффекта, передаваемого на структурированный катализатор.

На фиг. 10 приведено схематическое изображение поперечного сечения структурированного катализатора с электроизоляционными частями.

На фиг. 11a и 11b показаны профили температуры и конверсии в функциональной зависимости от электрического эффекта, передаваемого на структурированный катализатор.

На фиг. 12a и 12b показаны результаты моделирования температуры и состава газа по длине структурированного катализатора.

На фиг. 13 показана необходимая максимальная температура в реакторной системе по изобретению в функциональной зависимости от давления.

На фиг. 14 приведен график приближения к равновесным условиям ($\Delta T_{\text{равн. SMR}}$) реакции парового риформинга метана для различных значений расхода газового потока через структурированный катализатор.

Подробное описание фигур

На всех фигурах номера позиций означают соответствующие элементы.

На фиг. 1 представлен вид в поперечном разрезе реакторной системы 100 в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения. Реакторная система 100 содержит структурированный катализатор 10, расположенный в виде набора макроскопических структур 5. Каждая макроскопическая структура 5 в наборе имеет керамическое покрытие, пропитанное каталитически активным материалом. Кроме того, реакторная система 100 содержит проводники 40, 40', подключенные к источнику питания (не показан на фигурах) и к структурированному катализатору 10, а именно к набору макроскопических структур. Проводники 40, 40' проходят через стенку корпуса высокого давления 20, содержащего структурированный катализатор, и через изоляционный материал 30 на внутренней стороне корпуса высокого давления через фитинги 50. Проводники 40, 40' подсоединены к набору макроскопических структур 5 посредством контактных шин 41 проводников.

В одном из вариантов осуществления изобретения используют источник питания с напряжением 70 В и током 800 А. В еще одном варианте осуществления изобретения используют источник питания с напряжением 170 В и ток 2000 А. Ток подают по проводникам 40, 40' к контактным шинам 41 проводников, и ток проходит через структурированный катализатор 10 от одной контактной шины 41 проводника, например от контактной шины проводника, которая на фиг. 1a показана слева, до другой контактной шины 41 проводника, например контактной шины проводника, которая на фиг. 1a показана справа. Ток может быть переменным и, например, идти попеременно в обоих направлениях, или он может быть постоянным и идти в одном из двух направлений.

Макроскопические структуры 5 выполнены из электропроводящего материала. Особенно предпочтительным является сплав кантал, состоящий из алюминия, железа и хрома. Керамическое покрытие, например, оксид, нанесенный на структурированный катализатор 5, пропитано каталитически активным материалом. Проводники 40, 40' выполнены из таких материалов, как железо, алюминий, никель, медь или их сплавы.

Во время работы исходный газ подают в реакторную систему 100 сверху, как показано стрелкой 11, и выходит из реакторной системы внизу, как показано стрелкой 12.

На фиг. 1b показана реакторная система 100, которая также показана на фиг. 1a, при этом на фиг. 1b удалена часть корпуса высокого давления 20 и теплоизоляционного слоя 30, а на фиг. 2 приведен увеличенный вид части реакторной системы 100. На фиг. 1b и 2 соединения между проводниками 40' и контактными шинами 41 проводника показаны более понятно, чем на фиг. 1a. Кроме того, видно, что проводники 40 проходят через стенки корпуса высокого давления посредством фитингов 50 и что внутри корпуса высокого давления один проводник 40 разделяют на три проводника 40'. Следует отметить, что может использоваться любое подходящее количество проводников 40', например может использоваться меньше трех или больше трех проводников.

В реакторной системе, показанной на фиг. 1a, 1b и 2, проводники 40, 40' проходят через стенку кор-

пуса высокого давления 20, содержащего структурированный катализатор, и через изоляционный материал 30 на внутренней стороне корпуса высокого давления через фитинги 50. Исходный газ для парового риформинга подают в реакторную систему 100 через входное отверстие в верхней части реакторной системы 100, показанное стрелкой 11, а газ, прошедший риформинг, покидает реакторную систему 100 через выходное отверстие в нижней части реакторной системы 100, показанное стрелкой 12. Более того, рядом с фитингами 50 или в комбинации с фитингами могут быть преимущественно расположены одно или несколько дополнительных входных отверстий (не показаны на фиг. 1а-2). Такие дополнительные входные отверстия позволяют охлаждающему газу проходить через, вокруг, рядом или внутри по меньшей мере одного проводника внутри указанного корпуса высокого давления, чтобы уменьшить нагрев фитинга. Охлаждающий газ может, например, представлять собой водород, азот, пар, диоксид углерода или их смеси. Температура охлаждающего газа на подаче в корпус высокого давления может составлять, например, приблизительно 100°C.

В реакторной системе 100, показанной на фиг. 1а-2, между нижней частью структурированного катализатора 10 и дном корпуса высокого давления преимущественно присутствует инертный материал (не показан на фиг. 1а-2). Более того, инертный материал предпочтительно присутствует между внешними сторонами структурированного катализатора 10 макроскопических структур 5 и изоляционным материалом 30. Таким образом, одна сторона изоляционного материала 30 обращена к внутренней стороне корпуса высокого давления 20, а другая сторона изоляционного материала 30 обращена к инертному материалу. Инертным материалом является, например, керамический материал. Инертный материал может иметь форму гранул. Инертный материал способствует контролю перепада давления в реакторной системе 100 и контролю потока газа через реакторную систему 100, так что поток газа поступает по поверхностям структурированного катализатора 10.

На фиг. 3а и 3b представлен вид в поперечном разрезе реакторной системы 100', 100", включающей структурированный катализатор 10а, в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения. Структурированный катализатор 10а может состоять из единой макроскопической структуры с керамическим покрытием, которая выступает в качестве подложки каталитически активного материала, или структурированный катализатор может включать две или несколько макроскопических структур. Каждая из реакторных систем 100', 100" с одержит корпус высокого давления 20 и теплоизоляционный слой 80 между структурированным катализатором 10а и корпусом высокого давления 20; на фиг. 3а и 3b инертный материал 90 обозначен штриховкой. Для заполнения зазора между структурированным катализатором 10а и теплоизоляционным слоем или корпусом высокого давления 20 может использоваться инертный материал 90. На фиг. 3а и 3b инертный материал 90 обозначен штриховкой; инертный материал 90 может быть в любой подходящей форме, например в виде инертных гранул, и представлять собой, например, керамический материал. Инертный материал 90 способствует контролю перепада давления в реакторной системе и контролю потока газа через реакторную систему. Кроме того, инертный материал, как правило, имеет теплоизоляционный эффект.

Из фиг. 3а и 3b видно, что реакторные системы 100', 100" дополнительно содержат внутреннюю трубу 15, при этом между ней и структурированным катализатором 10а осуществляется теплообмен. Внутренняя труба 15 выполнена с возможностью отвода газообразного продукта из структурированного катализатора 10а таким образом, что между газообразным продуктом, поступающим через внутреннюю трубу или трубы, осуществляется теплообмен с газом, поступающим через структурированный катализатор; тем не менее внутренняя труба 15 электрически изолирована от структурированного катализатора 10а теплоизоляционным слоем 80 или инертным материалом 90 или зазором или их комбинацией. Такую конфигурацию именуют байонетной реакторной системой. В этой конфигурации газообразный продукт во внутренней трубе способствует нагреванию технологического газа, поступающего через макроскопическую структуру. В конфигурациях, показанных на фиг. 3а и 3b, исходный газ подают в реакторную систему 100', 100" через входное отверстие, указанное стрелкой 11, и он поступает в структурированный катализатор 10а в передней части 101а, как показано стрелками 13. Во время прохождения исходного газа через структурированный катализатор 10а осуществляют реакцию парового риформинга исходного газа. Газ, выходящий из задней части 102а структурированного катализатора 10а, по меньшей мере, частично прореагировал в реакции риформинга. Потoki, по меньшей мере, частично реформированного газа, выходящие из задней части 102а структурированного катализатора 10а, поступают во внутреннюю трубу 15, как показано стрелками 14, и выходят из внутренней трубы через выходное отверстие корпуса высокого давления, как показано стрелками 12. Даже несмотря на то что между внутренней трубой 15 и структурированным катализатором 10а присутствует инертный материал 80, будет происходить некоторая теплопередача от газа внутри внутренней трубы 15 и газа внутри структурированного катализатора 10а или по ходу процесса перед структурированным катализатором 10а. В вариантах осуществления, показанных на фиг. 3а и 3b, исходный газ поступает вниз через структурированный катализатор 10а, от передней части 101а структурированного катализатора к задней части 102а, а затем вверх через внутреннюю трубу 15; однако возможна и обратная конфигурация, так что исходный газ будет поступать вверх через структурированный катализатор 10а и вниз через внутреннюю трубу 15. В этом случае нижняя часть структурированного катализатора будет выступать в качестве передней части, а верхняя часть

структурированного катализатора будет выступать в качестве задней части.

На фиг. 4 и 5 показан вариант осуществления структурированного катализатора, включающего набор макрокопических структур, вид сверху и сбоку соответственно. На фиг. 4 показан структурированный катализатор 10, включающий набор макрокопических структур 5, вид сверху, а именно вид по направлению стрелки 11 на фиг. 1a и 1b. Этот набор имеет 6 рядов, а именно 1a, 1b, 1c, 1d, 1e и 1f пяти макрокопических структур 5. Макрокопические структуры 5 в каждом ряду соединены с соседней макрокопической структурой в том же ряду, а две крайние макрокопические структуры в каждом ряду соединены с контактной шиной 41 проводника. Соседние макрокопические структуры 5 в ряду макрокопических структур соединены друг с другом посредством соединительного элемента 3.

На фиг. 5 показан структурированный катализатор 10, имеющий набор макрокопических структур 5, показанных на фиг. 4, вид сбоку. На фиг. 5 видно, что каждая макрокопическая структура 5 проходит в продольном направлении перпендикулярно поперечному сечению, показанному на фиг. 4. Каждая макрокопическая структура 5 имеет прорезь 60, прорезанную в продольном направлении относительно макрокопической структуры (см. фиг. 5). Следовательно, ток от источника питания подают в набор макрокопических структур 5 через контактную шину 41 проводника, он проходит через первую макрокопическую структуру 5 вниз до нижней границы прорези 60 и затем его подают вверх к соединительному элементу 3. Ток проходит по соответствующей зигзагообразной траектории вниз и вверх через каждую макрокопическую структуру 5 в каждом ряду 1a-1f макрокопических структур 5 в наборе 10. Преимущество этой конфигурации состоит в том, что в этом случае увеличивается сопротивление по сравнению со структурированным катализатором 10.

На фиг. 6 показан вид структурированного катализатора 10' по настоящему изобретению в перспективе. Структурированный катализатор 10' содержит макрокопическую структуру, которая имеет керамическое покрытие, пропитанное каталитически активным материалом. Внутри структурированного катализатора имеются каналы 70, проходящие в продольном направлении (показанном стрелкой, обозначенной "h" на фиг. 6) макрокопической структуры 5, эти каналы ограничены стенками 75. В варианте осуществления, показанном на фиг. 6, стенки 75 образуют ряд параллельных квадратных каналов 70, если смотреть со стороны направления потока, указанного стрелкой 12. Структурированный катализатор 10' имеет практически квадратный (при взгляде сверху) периметр, определяемый кромками e1 и e2. Однако периметр также может быть круглым или иметь другую форму.

Стенки 75 структурированного катализатора 10' выполнены из экструдированного материала с керамическим покрытием, например, из оксида, нанесенного на макрокопическую структуру в виде покрытия. На фигурах керамическое покрытие не показано. Керамическое покрытие пропитано каталитически активным материалом. Керамическое покрытие и, следовательно, каталитически активный материал имеется на каждой стенке структурированного катализатора 10', по которому поступает поток газа во время работы реактора и взаимодействует с нагретой поверхностью структурированного катализатора и каталитически активного материала.

Таким образом, в реакторной системе для парового риформинга углеводородный исходный газ проходит через каналы 70 и взаимодействует с нагретой поверхностью структурированного катализатора и с каталитически активным материалом, расположенным на подложке из керамического покрытия.

В структурированном катализаторе 10', показанном на фиг. 6, имеется прорезь 60. Из-за этой прорези 60 ток проходит внутри макрокопической структуры зигзагообразным путем (в данном случае вниз, а затем вверх), в результате чего путь тока увеличивается, а следовательно, увеличивается сопротивление, а следовательно, увеличивается количество теплоты, которое отдается макрокопической структуре. В прорезь 60 внутри макрокопической структуры может быть встроен изоляционный материал, чтобы гарантировать, что ток не течет в направлении, поперечном прорези 60.

Каналы 70 в структурированном катализаторе 5 открыты с обоих концов. При использовании структурированного катализатора в реакторной системе углеводородный исходный газ проходит через установку в направлении, показанном стрелками 11 и 12 на фиг. 1a и 1b и нагревается за счет контакта со стенками 75 каналов 70 и за счет радиационного нагрева. Из-за тепла инициируется необходимый процесс парового риформинга. Толщина стенок 75 каналов 70 может составлять, например, 0,5 мм, а толщина керамического покрытия, нанесенного на стенки 75, может составлять, например, 0,1 мм. Несмотря на то что стрелки 11 и 12 (см. фиг. 1a и 1b) показывают, что поток углеводородного исходного газа направлен вниз, также возможно противоположное направление потока, а именно поток может быть направлен вверх.

На фиг. 7 приведен вид структурированного катализатора 5 согласно фиг. 1a и 1b в перспективе с прикрепленными соединителями 7. Каждый соединитель 7 соединяет часть структурированного катализатора 10' с проводником 40. Оба проводника 40 подключены к источнику питания (не показан). Каждый из соединителей 7 соединен с верхней частью структурированного катализатора. Когда проводники 40 подключены к источнику питания, ток подводится к соответствующему соединителю 7 через проводник и проходит через структурированный катализатор 10'. Прорезь 60 препятствует прохождению тока в поперечном направлении (горизонтальное направление на фиг. 7) по всей ее длине по высоте h структурированного катализатора 10'. Следовательно, ток течет в вниз, как показано на фиг. 7 в части структури-

рованного катализатора вдоль прорези 60, затем он проходит перпендикулярно к продольной оси структурированного катализатора под прорезью 60, как показано на фиг. 7, и, наконец, ток течет вверх, параллельно продольной оси структурированного катализатора к другому соединителю 7. Соединители 7 на фиг. 7 механически прикреплены к структурированному катализатору, в частности, с помощью механических крепежных элементов, таких как винты и болты. Однако возможны дополнительные или альтернативные крепежные элементы. В одном из вариантов осуществления изобретения используют источник питания с напряжением 3 В и током 400 А.

Проводники 7 выполнены, например, из таких материалов, как железо, алюминий, никель, медь или их сплавы.

Как уже указывалось, структурированный катализатор 10' имеет керамическое покрытие, например, из оксида, которое выступает в качестве подложки каталитически активного материала. Тем не менее части структурированного катализатора 10', которые соединены с соединителями 7, не должны быть покрыты оксидом. Вместо этого макроскопическая структура структурированного катализатора должна контактировать непосредственно с соединителями 7 или быть соединена с ними, чтобы обеспечить необходимый электрический контакт между макроскопической структурой и соединителем.

Когда соединители 7 и, следовательно, проводники 40 подключены к одной части структурированного катализатора 5, т.е. к верхней части, как показано на фиг. 7, газ, подающийся в реакторную систему, в которой находится структурированный катализатор 10', сможет охлаждать соединители 7 и проводники 40. Например, углеводородный газ, подающийся в такую реакторную систему, будет иметь температуру 400 или 500°C, таким образом, этот газ не даст соединителям 7 и проводникам 40 достичь температур, намного превышающих эту температуру.

На фиг. 8 показан еще один вариант осуществления структурированного катализатора 10' с соединителями 7". Структурированный катализатор 10' представляет собой, например, структурированный катализатор, показанный на фиг. 6. Каждый из соединителей 7" имеет три отверстия в своей верхней части для подключения к проводникам (не показаны). Внутри прорези 60 структурированного катализатора 10' находится кусок электроизоляционного материала 61 (см. фиг. 6).

На фиг. 9а представлен вариант осуществления структурированного катализатора 10", который может использоваться в реакторной системе по изобретению. На фиг. 9а показан структурированный катализатор 10" в перспективе. Можно видеть, что структурированный катализатор 10" имеет единственную вертикальную прорезь 60 вдоль продольной оси катализатора 10", как показано на фиг. 9а. Одиночная вертикальная щель 60 проходит от верха структурированного катализатора 10" к его нижней части, занимая приблизительно 90% длины структурированного катализатора. Может считаться, что одиночная вертикальная щель 60 разделяет структурированный катализатор 10" на две половины. Каждая из этих двух половин имеет пять горизонтальных прорезей 65. Вертикальная прорезь 60 и горизонтальные прорези 65 служат для направления тока через структурированный катализатор по зигзагообразному пути.

На фиг. 9b показана плотность тока структурированного катализатора 10" согласно фиг. 9а в функциональной зависимости от электрического эффекта, передаваемого на структурированный катализатор 10". Также на фиг. 9b приведены данные, полученные в результате мультифизического моделирования распределения тока в структуре, показанной на фиг. 9а, с применением методов вычислительной газодинамики с использованием программного обеспечения Comsol. На фиг. 9b приведен вид сбоку структурированного катализатора 10". Два проводника (не показаны на фиг. 9b) подключены к верхней части структурированного катализатора 10" с левой стороны. Как демонстрируется интенсивностью плотности тока, как показано на шкале в правой части фиг. 9b, когда источник питания подключен к структурированному катализатору 10", из-за горизонтальных прорезей ток проходит от его верхней части зигзагообразно к нижней части структурированного катализатора 10" к его задней части, т.е. в бумагу, как показано на фиг. 9b, а затем зигзагообразно вверх ко второму проводнику. Температура структурированного катализатора 10" зависит от плотности тока в структурированном катализаторе 10". Также на фиг. 9b можно видеть, что плотность тока наиболее высока в конечных точках горизонтальных щелей 65 в структурированном катализаторе 10". В этих точках путь тока меняет направление, т.е. в этих точках происходит изменение направления тока, проходящего через структурированный катализатор 10". Кроме того, можно сделать вывод, что вектор плотности тока основного пути тока имеет ненулевое значение компонента, параллельно длине указанного структурированного катализатора для более чем 80% структуры. В заключение, из фиг. 9b видно, что в структурированном катализаторе можно управлять основным путем тока. Это обеспечивает возможность контроля температурного профиля внутри структурированного катализатора.

На фиг. 10 приведено схематическое изображение поперечного сечения структурированного катализатора с электроизоляционными частями. На фиг. 10 приведено схематическое изображение поперечного сечения структурированного катализатора 10" по изобретению с электроизоляционными частями 61'. На фиг. 10 электроизоляционные части показаны штриховкой. В варианте осуществления, показанном на фиг. 10, три электроизоляционные части 61' пересекают большую часть структурированного катализатора 10" в продольном направлении. Проводники 7 подключены к верхней стороне структурированного катализатора 10", как показано на фиг. 10. Во время использования структурированного катали-

затора 10^{'''}, проводники 7 подключаются к источнику питания, и исходный углеводородный газ контактирует со структурированным катализатором 10^{'''}. Таким образом, ток проходит от первого проводника через структурированный катализатор 10^{'''} в зигзагообразном направлении, а именно вниз от первого проводника, по нижней стороне первой электроизоляционной части 61', затем вверх, по верхней стороне средней электроизоляционной части 61', затем снова вниз и по нижней стороне третьей электроизоляционной части 61' и, наконец, вверх ко второму проводнику 7. Следует отметить, что может использоваться любое подходящее количество электроизоляционных частей 61'. Электроизоляционные части 61' выполнены из твердого электроизоляционного материала, например из стекла, и они находятся в прорезях в макроскопической структуре. Из-за электроизоляционных частей 61' части макроскопической структуры разделены сторонами электрически изолирующих частей 61'. Следует отметить, что в этом варианте осуществления, как и в остальных вариантах осуществления, поток газа может поступать в том же направлении, что и направление тока через структурированный катализатор, или в другом направлении. В варианте осуществления, показанном на фиг. 10, поток газа направляют, например, от верхней части структурированного катализатора 10^{'''} к нижней части структурированного катализатора 10^{'''}; таким образом, направление тока совпадает с направлением потока газа лишь в некоторых частях структурированного катализатора 10^{'''}, в то время как в других частях направление тока перпендикулярно направлению потока газа и противоположно направлению потока газа (когда ток идет вверх).

На фиг. 11a и 11b показаны профили температуры и конверсии в функциональной зависимости от электрического эффекта, передаваемого на структурированный катализатор. На фиг. 11a приведены результаты лабораторных испытаний стендовой реакторной системы с структурированным катализатором длиной 12 см и объемом 108 см³, который определяется его внешними стенками/сторонами, и с конфигурацией, показанной на фиг. 6, где проводники из меди приварены к первым 2 см монолита с противоположных сторон в передней части. Давление в корпусе высокого давления составляло 3,5 бар, температура на подаче исходного газа в реакторную систему составляла приблизительно 200°C. Использовался исходный газ со следующим составом: 31,8% CH₄, 2,4% H₂, 65,8% H₂O, а общий расход газа составлял 102,2 н.л/ч. Следует отметить, что баланс энергии значительно лучше в реакторе большего масштаба, чем в условиях мелкомасштабного эксперимента, результаты которого приведены на графиках на фиг. 11a, из-за высоких потерь энергии при таком относительно небольшом масштабе. Однако из фиг. 11a видно, что с увеличением мощности как степень конверсии метана, так и температура повышаются. Температура превышает 900°C, а степень конверсии метана достигает более 98%.

На фиг. 11b показан эксперимент, аналогичный описанному выше, но с давлением 21 бар. Опять же из фиг. 11a видно, что с увеличением мощности повышается степень конверсии метана и температура. Температура превышает 1060°C, а степень конверсии метана достигает более 95%.

На фиг. 12a и 12b показаны результаты моделирования температуры и состава газа по длине структурированного катализатора. Моделируется единственный канал структурированного катализатора. Длина структурированного катализатора в этой модели, и, следовательно, длина одного канала составляет 10 см. Внутри корпуса высокого давления/структурированного катализатора/канала обеспечиваются следующие условия:

давление: 29 бар и.д.;

T_{вход}: 466°C;

общий поток: 30 н.л/ч.

состав исходного газа на подаче в реактор/канал: 31,8% метана, 8,8% водорода, 2,3% двуокиси углерода и 57,1% пара.

На фиг. 12a температура стенки канала обозначена T_w, а температура в центре канала обозначена T_c. Значения T_w и T_c указаны на шкале справа от графиков. Степень конверсия метана обозначается C_s, соответствующие значения указаны на шкале слева от графиков.

Из фиг. 12a видно, что температура стенки канала в структурированном катализаторе непрерывно увеличивается почти по всей длине структурированного катализатора. В передней части (z=0 см) структурированного катализатора температура составляет приблизительно 480°C, а задней части структурированного катализатора (z=10 см) - приблизительно 1020°C. Температуру повышают наиболее быстро в первых 10% длины структурированного катализатора, на последних нескольких процентах длины структурированного катализатора температура изменяется незначительно. Таким образом, когда ток меняет направление в задней части структурированного катализатора, от движения вниз к вверх на фиг. 1-9a, температура стенок каналов структурированного катализатора существенно не изменяется при увеличении значений z. Однако на фиг. 12a также показано, что температура в центре канала продолжает увеличиваться по всей длине структурированного катализатора. Однако следует отметить, что температура в центре канала остается практически постоянной на первых 5-7% длины структурированного катализатора. Это происходит из-за того, что подача газа в структурированный катализатор обеспечивает охлаждение структурированного катализатора вблизи его передней части из-за задержки переноса тепловой энергии от стенки к центру канала.

На фиг. 12a также приведены данные по конверсии метана в центре канала структурированного ка-

тализатора. Видно, что для первых 10-12% длины канала степень конверсии близка к нулю, а затем конверсия постепенно увеличивается и достигает значения около 85%. Как отмечалось выше, при моделировании для маломасштабных реакторов обеспечиваются значения меньшие оптимальных, и в реакторной системе реального масштаба достижима значительно более высокая степень конверсии. Однако моделирование предоставляет информацию о тенденциях скорости конверсии и температуры в структурированном катализаторе.

На фиг. 12b показаны парциальные давления основных активных газов в канале структурированного катализатора на фиг. 12a. Из фиг. 12b видно, что парциальные давления пара и метана значительно уменьшаются по длине канала структурированного катализатора, в то время как парциальные давления водорода и монооксида углерода значительно возрастают. Кроме того, парциальное давление диоксида углерода немного увеличивается по длине структурированного катализатора, но уменьшается при наиболее высоких температурах, когда термодинамически предпочтительной является обратная реакция конверсии водяного газа.

На фиг. 13 показана требуемая максимальная температура внутри реакторной системы по изобретению в функциональной зависимости от давления для давлений в диапазоне приблизительно 30-170 бар во время парового риформинга исходного газа, состоящего из 30,08% CH_4 , 69,18% H_2O , 0,09% H_2 , 0,45% CO_2 , 0,03% Ar , 0,02% CO , 0,15% N_2 до достижения степени конверсии метана 88% при температуре 10°C в условиях близких к равновесию парового риформинга метана. Требуемая максимальная температура увеличивается с увеличением давления из-за принципа Ле Шателье. Это показывает, что из-за высоких температур, которые могут использоваться в настоящем изобретении, могут использоваться значительно более высокие давления, чем давления, используемые в традиционном SMR, где из-за внешнего нагрева труб не может использоваться температура более 950°C. Температура 950°C соответствует 27 бар и.д. на фиг. 13. В реакторной системе по изобретению может использоваться, например, максимальная температура 1150°C, что обеспечивает давление до 146 бар и.д. при сохранении вышеуказанной степени конверсии метана.

На фиг. 14 приведен график приближения к равновесным условиям ($\Delta T_{\text{равн., SMR}}$) реакции парового риформинга метана для различных значений расхода газового потока через структурированный катализатор. На фиг. 14 показано, что при определенном расходе потока газа через структурированный катализатор условия близкие к равновесию на входе в реакторную систему со структурированным катализатором внутри создаются при температуре в диапазоне 160-175°C, поскольку исходный газ далек от равновесия. При прохождении углеводородного газа через структурированный катализатор температура приближения к равновесным условиям снижается из-за каталитических реакций.

На фиг. 14 показаны условия близкие к равновесию ($\Delta T_{\text{равн., SMR}}$) для расхода газа от 10000 $\text{nm}^3/\text{ч}$ до 200000 $\text{nm}^3/\text{ч}$. Для самого низкого расхода газа, 10000 $\text{nm}^3/\text{ч}$ температура приближения к равновесным условиям становится менее 10°C примерно на 13% длины реакторной системы. Здесь длина реакторной системы рассматривается как внешняя высота структурированного катализатора в направлении потока, так что длина реакторной системы структурированного катализатора 10 составляет около 1h согласно варианту осуществления, показанному на фиг. 6. Для более высоких расходов газа температура приближения к равновесным условиям тем выше, чем выше расход газа, поэтому при расходе газа 200000 $\text{nm}^3/\text{ч}$ температура приближения к равновесным условиям достигает минимального значения чуть менее 80°C.

Общая тенденция для всех кривых на фиг. 14 заключается в том, что температура для условий близких к равновесию непрерывно уменьшается от входа в структурированный катализатор до тех пор, пока не будет достигнуто псевдоравновесие, когда подача тепла и потребление тепла примерно равны друг другу. С этого момента температура приближения к равновесным условиям остается практически постоянной или немного увеличивается из-за общего повышения температуры реакторной системы. Например, при расходе 150000 $\text{nm}^3/\text{ч}$ температура приближения к равновесным условиям опускается ниже 60°C примерно на 80% длины реакторной системы, но впоследствии увеличивается примерно до 60°C.

Следует отметить, что даже несмотря на то что на фигурах показаны структурированные катализаторы с каналами с квадратным поперечным сечением (если смотреть перпендикулярно оси z), возможна любая подходящая форма поперечных сечений каналов. Таким образом, в качестве альтернативы каналы структурированного катализатора быть, например, треугольной, шестиугольной, восьмиугольной или круглой формы. Предпочтительными являются каналы треугольной, квадратной или шестиугольной формы.

Примеры

Изобретение проиллюстрировано описанием различных вариантов осуществления и примерами, и, хотя эти варианты осуществления и примеры описаны довольно подробно, заявитель не намерен ограничивать объем прилагаемой формулы изобретения таким подробным описанием. Специалистам очевидны дополнительные преимущества и возможные модификации. Следовательно, изобретение в общих аспектах не ограничивается приведенными конкретными деталями, типичными способами и пояснительными примерами. Соответственно допустимы отклонения от таких деталей без искажения сущности или объема общей изобретательской концепции заявителя.

Все описанные ниже примеры относятся к компактным реакторным системам. Это возможно благодаря тому, что реакторные системы содержат компактные структурированные катализаторы в форме компактных макроскопических подложек с высоким тепловым потоком при электронагреве. Кроме того, следует отметить, что размеры структурированных катализаторов могут быть подобраны относительно свободно, так что структурированный катализатор может иметь почти кубическую внешнюю форму или его ширина может быть больше, чем его высота.

Все примеры описывают рабочие условия с высоким давлением в диапазоне 28-182 бар. Такие высокие давления возможны благодаря конфигурации реакторной системы, поскольку структурированный катализатор внутри реакторной системы имеет высокий тепловой поток при электронагреве, он в некоторой степени теплоизолирован от корпуса высокого давления, и обеспечивается очень низкий перепад давления в структурированном катализаторе по сравнению с SMR. В реакторе системы структурированный катализатор будет иметь наибольшую температуру, в то время как корпус высокого давления будет иметь значительно меньшую температуру из-за теплоизоляционного слоя между структурированным катализатором и корпусом высокого давления. В идеале температура корпуса высокого давления не должна превышать 500°C. Когда требуется газообразный продукт с высоким давлением, например 30 бар или выше, газообразный продукт, выходящий из реакторной системы, зачастую может использоваться напрямую без использования компрессоров. Это возможно из-за этапа сжатия исходного газа по ходу процесса перед реакторной системой по изобретению. Сжатие исходного газа требует меньше энергии, чем сжатие газообразного продукта, поскольку объем исходного газа меньше, чем объем газообразного продукта, так как реакция парового риформинга имеет чистое образование молекул. Кроме того, можно перекачивать один из компонентов исходного газа, что требует значительно меньше энергии по сравнению со сжатием газа.

Во всех примерах, приведенных ниже, исходный газ поступает в реакторную систему и проходит через структурированный катализатор внутри нее. Когда реакторная система имеет теплоизоляционный материал, теплоизоляционный материал, как правило, занимает большую часть пространства между структурированным катализатором и корпусом высокого давления вдоль стенок корпуса высокого давления, так что при прохождении через корпус высокого давления исходный газ вынужден течь вдоль стенок макроскопической структуры.

Все приведенные ниже примеры (за исключением сравнительного примера) относятся к реакторной системе со структурированным катализатором. Структурированные катализаторы, описанные в этих примерах, включают одну или несколько макроскопических структур. В примерах ниже на одной или нескольких макроскопических структурах расположено керамическое покрытие, при этом указанное керамическое покрытие выступает в качестве подложки каталитически активного материала. Преимущественно, практически на всей поверхности макроскопической структуры имеется керамическое покрытие, выступающее в качестве подложки каталитически активного материала; однако в точках соединений, например в точке соединения двух соседних макроскопических структур или в точке соединения макроскопической структуры и проводника, макроскопическая структура может не иметь керамического покрытия, чтобы упростить соединение между проводником и макроскопической структурой.

Пример 1.

В табл. 1 ниже приведен пример расчета параметров способа по изобретению. В реакторную систему по изобретению подают исходный газ. Исходный газ, поступающий в реакторную систему, находится под давлением 28 кг/см²-г и имеет температуру 500°C. Внутри реакторной системы размещают структурированный катализатор с набором из девяти макроскопических структур с квадратным поперечным сечением, и каждая макроскопическая структура имеет размер 0,53×0,53×2,3 м. Каждая макроскопическая структура дополнительно имеет 17778 каналов с квадратным сечением и с длиной стороны или кромки 0,32 см. Каждая макроскопическая структура имеет прорезы, параллельные ее продольному направлению, так что образуются 5 групп по 5 каналов. Каждая группа каналов изолирована от соседней, за исключением концевых частей, так что ток идет через макроскопическую структуру по зигзагообразному пути. На каждую макроскопическую структуру в реакторной системе по изобретению воздействует ток 200 А и напряжение приблизительно 5,5 кВт для нагрева структурированного катализатора и, следовательно, газа, проходящего через структурированный катализатор, что соответствует подаваемой мощности 9899 кВт.

Общий внутренний диаметр реакторной системы в этой конфигурации может составлять 3,2 м, а общая внутренняя высота-5,5 м, если реакторная система имеет цилиндрическую форму со сферическими головками. В этой конкретной конфигурации макроскопические структуры расположены в квадрате с длиной диагонали 2,3 м. Во всех описанных здесь примерах за исключением сравнительного примера вокруг структурированного катализатора расположен инертный материал, закрывающий зазор между изоляционным материалом, прилегающим к корпусу высокого давления. Изоляционный материал в примере 1 имеет цилиндрическую форму с внутренним диаметром 2,5 м и толщиной 0,35 м.

Во время прохождения исходного газа через реакторную систему исходный газ нагревают теплом структурированного катализатора и осуществляют реакцию парового риформинга с получением газооб-

разного продукта с выходной температурой 963°C.

Таблица 1

Размер макроскопической структуры:		
Длина кромки [м]	0.53	
Высота (м)	2.3	
Количество макроскопических структур	9	
Общий объем структурированного катализатора [л]	5888	
Высота/длина диагонали структурированного катализатора [-]	1.02	
	Исходный газ	Газообразный продукт
T [°C]	500	963
P [кг/см ² г]	27.97	27.47
CO ₂ [нм ³ /ч]	168	727
N ₂ [нм ³ /ч]	26	26
CH ₄ [нм ³ /ч]	2630	164
H ₂ [нм ³ /ч]	590	8545
CO [нм ³ /ч]	1	1907
H ₂ O [нм ³ /ч]	8046	5022
Общий поток [нм ³ /ч]	11461	16391
ΔT _{равн, SMR} [°C]		10
Мощность [кВт]	9899	
Тепловой поток [кВт/м ²]	2,2	
Объемная скорость [нм ³ /м ³ /ч]	1950	

Пример 2.

В табл. 2 ниже приведен пример расчета параметров способа по изобретению. В реакторную систему по изобретению подают исходный газ. Исходный газ, поступающий в реакторную систему, находится под давлением 28 кг/см²·г и имеет температуру 500°C. Внутри реакторной системы размещают структурированный катализатор в виде одной макроскопической структуры с квадратным поперечным сечением с размером 0,4×0,4×0,35 м. Макроскопическая структура дополнительно имеет 10000 каналов с квадратным сечением и с длиной стороны или кромки 0,32 см. Макроскопическая структура имеет прорезы, параллельные ее продольному направлению, так что образуются 5 групп по 5 каналов. Каждая группа каналов изолирована от соседней за исключением концевых частей, так что ток идет через макроскопическую структуру по зигзагообразному пути. На макроскопическую структуру в реакторной системе по изобретению воздействует ток 200 А и напряжение приблизительно 500 В для нагрева структурированного катализатора и, следовательно, газа, проходящего через структурированный катализатор, что соответствует подаваемой мощности 99 кВт.

Общий внутренний диаметр реакторной системы в этой конфигурации может составлять 1,2 м, а общая внутренняя высота-1,5 м, если реакторная система имеет цилиндрическую форму со сферическими головками. В этой конкретной конфигурации диагональ структурированного катализатора имеет длину 0,6 м. Вокруг структурированных катализаторов расположен инертный материал, закрывающий зазор между изоляционным материалом с внутренним диаметром 0,6 м и толщиной 0,3 м.

Во время прохождения исходного газа через реакторную систему исходный газ нагревают теплом структурированного катализатора и осуществляют реакцию парового риформинга с получением газообразного продукта с выходной температурой 963°C.

Таблица 2

Размер макроскопической структуры:		
Длина кромки [м]	0.4	
Высота (м)	0.35	
Количество макроскопических структур	1	
Общий объём структурированного катализатора [л]	55.4	
Высота/длина диагонали структурированного катализатора [-]	0.61	
	Исходный газ	Газообразный продукт
T [°C]	500	963
P [кг/см ² г]	27.97	27.47
CO ₂ [нм ³ /ч]	1.7	7.3
N ₂ [нм ³ /ч]	0.3	0.3
CH ₄ [нм ³ /ч]	26.3	1.6
H ₂ [нм ³ /ч]	5.9	85.4
CO [нм ³ /ч]	0	19.1
H ₂ O [нм ³ /ч]	80.5	50.2
Общий поток [нм ³ /ч]	114.7	163.9
ΔT _{равн,SMR} [°C]		10
Мощность [кВт]	99	
Тепловой поток [кВт/м ²]	2.2	
Объёмная скорость [нм ³ /м ³ /ч]	2071	

Пример 3.

В табл. 3 ниже приведен пример расчета параметров способа по изобретению. В реакторную систему по изобретению подают исходный газ. Исходный газ, поступающий в реакторную систему, находится под давлением 97 бар, т.е. 97 кг/см²·г и имеет температуру 500°C.

Внутри реакторной системы размещают структурированный катализатор с набором из девяти макроскопических структур с квадратным поперечным сечением, и каждая макроскопическая структура имеет размер 0,53×0,53×2,3 м. Каждая макроскопическая структура дополнительно имеет 17778 каналов с квадратным сечением и с длиной стороны или кромки 0,32 см. Каждая макроскопическая структура имеет прорезы, параллельные ее продольному направлению, так что образуются 5 групп по 5 каналов. Каждая группа каналов изолирована от соседней, за исключением концевых частей, так что ток идет через макроскопическую структуру по зигзагообразному пути. На каждую макроскопическую структуру в реакторной системе по изобретению воздействует ток 200 А и напряжение приблизительно 5,5 кВт для нагрева структурированного катализатора и, следовательно, газа, проходящего через структурированный катализатор, что соответствует подаваемой мощности 9899 кВт.

Общий внутренний диаметр реакторной системы в этой конфигурации может составлять 3,2 м, а общая внутренняя высота-5,5 м, если реакторная система имеет цилиндрическую форму со сферическими головками. В этой конкретной конфигурации макроскопические структуры расположены в квадрате с длиной диагонали 2,3 м. Вокруг структурированного катализатора расположен инертный материал, закрывающий зазор между изоляционным материалом с внутренним диаметром 2,5 м и толщиной 0,35 м.

Во время прохождения исходного газа через реакторную систему исходный газ нагревают теплом структурированного катализатора и осуществляют реакцию парового риформинга с получением газообразного продукта с выходной температурой 1115°C. Из табл. 3 видно, что общие значения расхода исходного газа и газообразного продукта в примере 3 ниже по сравнению с примером 1.

Поскольку газообразный продукт, покидающий реакторную систему, имеет давление 97 бар, нет необходимости в использовании компрессоров после реакторной системы по ходу процесса, если требуется газообразный продукт с высоким давлением. Это значительно уменьшает общую стоимость установки с реакторной системой по изобретению.

Таблица 3

Размер макроскопической структуры:		
Длина кромки [м]		0.53
Высота (м)		2.3
Количество макроскопических структур		9
Общий объем структурированного катализатора [л]		5888
Высота/длина диагонали структурированного катализатора [-]		1.01
	Исходный газ	Газообразный продукт
T [°C]	500	1115
P [кг/см ² г]	96.97	96.47
CO ₂ [нм ³ /ч]	111	510
N ₂ [нм ³ /ч]	23	23
CH ₄ [нм ³ /ч]	2337	143
H ₂ [нм ³ /ч]	372	7354
CO [нм ³ /ч]	1	1796
H ₂ O [нм ³ /ч]	7111	4518
Общий поток [нм ³ /ч]	9955	14344
ΔT _{равн,SMR} [°C]		10
Мощность [кВт]	9899	
Тепловой поток [кВт/м ²]	2.2	
Объемная скорость [нм ³ /м ³ /ч]	1691	

Пример 4.

В табл. 3 ниже приведен пример расчета параметров способа по изобретению. В реакторную систему по изобретению подают исходный газ. Исходный газ, поступающий в реакторную систему, находится под давлением 28 бар, т.е. 28 кг/см²·г и имеет температуру 500°C.

Внутри реакторной системы размещают структурированный катализатор с набором из 25 макроскопических структур с квадратным поперечным сечением, и каждая макроскопическая структура имеет размер 0,24×0,24×0,9 м. Каждая макроскопическая структура дополнительно имеет 3600 каналов с квадратным сечением и с длиной стороны или кромки 0,33 см. Каждая макроскопическая структура имеет прорези, параллельные ее продольному направлению, так что образуются 10 групп по 10 каналов. Каждая группа каналов изолирована от соседней за исключением концевых частей, так что ток идет через макроскопическую структуру по зигзагообразному пути. На каждую макроскопическую структуру в реакторной системе по изобретению воздействует ток 1500 А и напряжение приблизительно 260 кВт для нагрева структурированного катализатора и, следовательно, газа, проходящего через структурированный катализатор, что соответствует подаваемой мощности 9899 кВт.

Общий внутренний диаметр реакторной системы в этой конфигурации может составлять 2,3 м, а общая внутренняя высота - 3,2 м, если реакторная система имеет цилиндрическую форму со сферическими головками. В этой конкретной конфигурации макроскопические структуры расположены в квадрате с длиной диагонали 1,7 м. Вокруг структурированного катализатора расположен инертный материал, закрывающий зазор между изоляционным материалом с внутренним диаметром 1,8 м и толщиной 0,25 м.

Во время прохождения исходного газа через реакторную систему исходный газ нагревают теплом структурированного катализатора, и осуществляют реакцию парового риформинга с получением газообразного продукта с выходной температурой 963°C. Из табл. 4 видно, что структурированный катализатор согласно примеру 4 имеет немного меньший размер, чем структурированный катализатор согласно примерам 1 и 3 из-за более высокой силы тока. Общие значения расхода исходного газа и газообразного продукта соответствуют значениям примера 1.

Таблица 4

Размер макроскопической структуры:		
Длина кромки [м]		0.24
Высота (м)		0.9
Количество макроскопических структур		25
Общий объем структурированного катализатора [л]		1324
Высота/длина диагонали структурированного катализатора [-]		0.54
	Исходный газ	Газообразный продукт
T [°C]	500	963
P [кг/см ² г]	27.97	27.47
CO ₂ [нм ³ /ч]	168	727
N ₂ [нм ³ /ч]	26	26
CH ₄ [нм ³ /ч]	2630	164
H ₂ [нм ³ /ч]	590	8545
CO [нм ³ /ч]	1	1907
H ₂ O [нм ³ /ч]	8046	5022
Общий поток [нм ³ /ч]	11461	16391
ΔT _{равн,SMR} [°C]		10
Мощность [кВт]		9899
Тепловой поток [кВт/м ²]		9.0
Объемная скорость [нм ³ /м ³ /ч]		8653

Пример 5.

В табл. 4 ниже приведен пример расчета параметров способа по изобретению. В реакторную систему по изобретению подают исходный газ. Исходный газ, поступающий в реакторную систему, находится под давлением 182 бар и имеет температуру 500°C.

Внутри реакторной системы размещают структурированный катализатор с набором из девяти макроскопических структур с квадратным поперечным сечением, и каждая макроскопическая структура имеет размер 0,53×0,53×2,3 м. Каждая макроскопическая структура дополнительно имеет 17778 каналов с квадратным сечением и с длиной стороны или кромки 0,32 см. Каждая макроскопическая структура имеет прорезы, параллельные ее продольному направлению, так что образуются 5 групп по 5 каналов. Каждая группа каналов изолирована от соседней за исключением концевых частей, так что ток идет через макроскопическую структуру по зигзагообразному пути. На каждую макроскопическую структуру в реакторной системе по изобретению воздействует ток 200 А и напряжение приблизительно 5,5 кВт для нагрева структурированного катализатора и, следовательно, газа, проходящего через структурированный катализатор, что соответствует подаваемой мощности 9899 кВт.

Общий внутренний диаметр реакторной системы в этой конфигурации может составлять 3,2 м, а общая внутренняя высота - 5,5 м, если реакторная система имеет цилиндрическую форму со сферическими головками. В этой конкретной конфигурации макроскопические структуры расположены в квадрате с длиной диагонали 2,3 м. Вокруг структурированного катализатора расположен инертный материал, закрывающий зазор между изоляционным материалом с внутренним диаметром 2,5 м и толщиной 0,35 м.

Во время прохождения исходного газа через реакторную систему исходный газ нагревают теплом структурированного катализатора, и осуществляют реакцию парового риформинга с получением газообразного продукта с выходной температурой 1236°C. Общие значения расхода исходного газа и газообразного продукта ниже по сравнению с примерами 1 и 4.

Поскольку газообразный продукт, покидающий реакторную систему, уже находится под давлением 181 бар, он может подаваться, например, в установку гидроочистки нефтеперерабатывающего завода без дальнейшего сжатия. Таким образом, между реакторной системой и установкой гидроочистки нефтеперерабатывающего завода не требуется использование компрессоров. Это значительно уменьшает общую стоимость установки с реакторной системой по изобретению.

Таблица 5

Размер макроскопической структуры:		
Длина кромки [м]	0.53	
Высота (м)	2.3	
Количество макроскопических структур	9	
Общий объем структурированного катализатора [л]	5888	
Высота/длина диагонали структурированного катализатора [-]	1.01	
	Исходный газ	Газообразный продукт
T [°C]	500	1236
P [кг/см ² г]	181.97	181.47
CO ₂ [нм ³ /ч]	86	395
N ₂ [нм ³ /ч]	21	21
CH ₄ [нм ³ /ч]	2116	96
H ₂ [нм ³ /ч]	278	6648
CO [нм ³ /ч]	0	1711
H ₂ O [нм ³ /ч]	6425	4096
Общий поток [нм ³ /ч]	8926	12967
ΔT _{равн,SMR} [°C]		10
Мощность [кВт]	9899	
Тепловой поток [кВт/м ²]	2.2	
Объемная скорость [нм ³ /м ³ /ч]	1516	

Пример 6.

Пример 6 относится к реакторной системе, состоящей из структурированного катализатора с 78540 каналами с общей длиной стенки каждого канала в поперечном сечении 0,00628 м и длиной стенки 2 м, таким образом, общая площадь поверхности катализатора составляет 987 м². Для реакторной системы с таким структурированным катализатором было выполнено моделирование с изменяющимся расходом газа через структурированный катализатор, при этом во всех расчетах использовался газ со следующим составом: 8.8 % H₂, 56.8% H₂O, 0.2% N₂, 0.1% CO, 2.3% CO₂ и 31.8% CH₄. В каждом моделировании использовалась кинетическая модель для парового риформинга и конверсии водяного газа, и для регулирования температуры газообразного продукта, выходящего из реакторной системы, в которой находится структурированный катализатор, было выполнено изменение поверхностного потока (Q) энергии от электрически нагреваемого структурированного катализатора до 920°C. Использовалась кинетическая модель аналогичная подходу, использовавшемуся в работе Xu and Froment (J. Xu, G.F. Froment, Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. intrinsic kinetics. American Institution of Chemical Engineers Journal, 35:88-96, 1989). На фиг. 14 показана температура приближения к равновесным условиям по длине реакторной системы при различных значениях общего расхода. на фигуре показано, что при низких расходах исходного газа (10000 нм³/ч) температура приближения к равновесным условиям на выходе из реакторной системы составляет менее 5°C, из-за этого степень конверсии углеводородов составляет 77%, в то время как при высоких расходах (150000 нм³/ч) температура приближения к равновесным условиям составляет более 60°C, что соответствует степени конверсии углеводорода лишь 64%, поэтому использование углеводородов осуществляется менее эффективно. Таким образом, из-за точного контроля теплового потока в настоящем изобретении обеспечивается контроль температуры приближения к равновесным условиям по всей длине реакторной системы. Общая тенденция для всех кривых на фиг. 14 заключается в том, что температура для условий близких к равновесию непрерывно уменьшается до тех пор, пока не будет достигнуто псевдоравновесие, когда подача тепла и потребление тепла примерно равны друг другу. С этого момента температура приближения к равновесным условиям остается практически постоянной или немного увеличивается из-за общего повышения температуры реакторной системы.

Пример 7 (сравнительный пример).

Используется SMR с рядом идентичных труб. Внутренний диаметр каждой трубы составляет 10 см, а длина - 13 м. Общий тепловой поток к трубам SMR регулируется в соответствии со средним значением теплового потока (на основании площади внутренней поверхности труб) 90 000 ккал/ч/м², что соответствует приблизительно 105 кВт/м². В каждую трубу загружены зерна катализатора. Размеры зерен катализатора регулируют таким образом, чтобы доля пустот составляла 60%. Такая конфигурация позволяет осуществлять обработку приблизительно 410 нм³/ч технологического газа на трубу в SMR, если исходный газ имеет следующий состав: 8,8% водорода, 56,8% воды, 0,2% азота, 0,1% оксида углерода, 2,3% диоксида углерода и 31,8% метана.

Это позволяет получить следующие значения.

Общий внутренний объем трубы (объем, ограниченный внутренней поверхностью трубы и высотой трубы): $0,1021 \text{ м}^3$;

внутренний объем трубы, занятый материалом катализатора: $0,0408 \text{ м}^3$;

общий внутренний объем трубы, занятый материалом катализатора, на единицу объема внутренней реакторной системы: $0,4 \text{ м}^3/\text{м}^3$;

общее количество энергии, подводимой к внутренней части трубы: $427,4 \text{ кВт}$;

количество энергии, подводимой к внутреннему пространству трубы на единицу внутреннего объема трубы: $4186 \text{ кВт}/\text{м}^3$;

количество переработанного газа на объем катализатора реактора: $4015 \text{ нм}^3/\text{м}^3/\text{ч}$.

Пример 8.

Предоставляется реакторная система по настоящему изобретению. Предоставляется структурированный катализатор с геометрической площадью поверхности $800 \text{ м}^2/\text{м}^3$. 95% Площади имеет керамическое покрытие с каталитически активным материалом. Толщина керамического покрытия составляет $0,1 \text{ мм}$. На поверхность структурированного катализатора подают мощность $9 \text{ кВт}/\text{м}^2$. Такая конфигурация реактора позволяет осуществлять обработку приблизительно $7700 \text{ нм}^3/\text{м}^3/\text{ч}$ газа относительно объема структурированного катализатора, если исходный газ имеет следующий состав: 8,8% водорода, 56,8% воды, 0,2% азота, 0,1% оксида углерода, 2,3% диоксида углерода и 31,8% метана.

Это позволяет получить следующие значения.

Количество энергии, подводимой к структурированному катализатору на единицу объема структурированного катализатора: $7200 \text{ кВт}/\text{м}^3$;

общий внутренний объем реакторной системы, занятый материалом катализатора, на единицу объема внутренней реакторной системы: $0,076 \text{ м}^3/\text{м}^3$;

количество переработанного газа на объем катализатора реактора: $101315 \text{ нм}^3/\text{м}^3/\text{ч}$.

Из сравнения с примером 7 видно, что внутренний объем реакторной системы может быть существенно более компактным. Кроме того, в реакторной системе по настоящему изобретению не требуется использование печи, что существенно уменьшает размер реактора.

Кроме того, по сравнению с известным уровнем техники количество каталитически активного материала значительно уменьшено.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Реакторная система для проведения парового риформинга исходного газа, содержащего углеводороды, при этом реакторная система содержит

структурированный катализатор, предназначенный для катализа парового риформинга указанного исходного газа, содержащего углеводороды, при этом указанный структурированный катализатор включает макроскопическую структуру из электропроводящего материала, при этом на указанной макроскопической структуре расположено керамическое покрытие, при этом указанное керамическое покрытие выступает в качестве подложки каталитически активного материала;

корпус высокого давления, в котором расположен указанный структурированный катализатор, при этом указанный корпус высокого давления содержит входное отверстие для подачи исходного газа и выходное отверстие для отвода газообразного продукта, при этом входное отверстие расположено так, что исходный газ поступает в переднюю часть указанного структурированного катализатора, а указанный газообразный продукт выходит из задней части указанного структурированного катализатора;

теплоизоляционный слой между указанным структурированным катализатором и указанным корпусом высокого давления; и

по меньшей мере два проводника, электрически соединенные с указанным структурированным катализатором и с источником питания, который расположен вне указанного корпуса высокого давления, причем источник электропитания предназначен для нагрева, по меньшей мере, части указанного структурированного катализатора до температуры по меньшей мере 500°C путем пропускания электрического тока через указанную макроскопическую структуру, при этом указанные по меньшей мере два проводника соединены со структурированным катализатором в точке на структурированном катализаторе, расположенной ближе к передней части указанного структурированного катализатора, чем к задней части указанного структурированного катализатора, при этом структурированный катализатор выполнен с возможностью направления электрического тока от одного проводника практически к задней части структурированного катализатора и обратно ко второму проводнику из указанных по меньшей мере двух проводников.

2. Реакторная система по п.1, отличающаяся тем, что расчетное давление корпуса высокого давления находится в диапазоне 5-30 бар.

3. Реакторная система по п.1, отличающаяся тем, что расчетное давление корпуса высокого давления находится в диапазоне 30-200 бар, предпочтительно в диапазоне 80-180 бар.

4. Реакторная система по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что удельное сопротивление макро-

скопической структуры находится в диапазоне 10^{-5} - 10^{-7} $\Omega \cdot \text{м}$.

5. Реакторная система по любому из пп.1-4, отличающаяся тем, что каждый из по меньшей мере двух проводников проходит через корпус высокого давления в фитинге таким образом, что по меньшей мере два проводника электрически изолированы от корпуса высокого давления.

6. Реакторная система по п.5, отличающаяся тем, что указанный корпус высокого давления имеет одно или более входных отверстий, расположенных рядом или в комбинации с по меньшей мере одним фитингом, чтобы предоставить возможность охлаждающему газу проходить через, вокруг, рядом или внутри по меньшей мере одного проводника внутри указанного корпуса высокого давления.

7. Реакторная система по любому из пп.1-6, отличающаяся тем, что дополнительно содержит внутреннюю трубу, между которой и структурированным катализатором осуществляется теплообмен, но которая электрически изолирована от структурированного катализатора, причем указанная внутренняя труба выполнена с возможностью отвода газообразного продукта из структурированного катализатора таким образом, что между газообразным продуктом, поступающим через внутреннюю трубу, осуществляется теплообмен с газом, поступающим через структурированный катализатор.

8. Реакторная система по любому из пп.1-7, отличающаяся тем, что соединение между структурированным катализатором и указанными по меньшей мере двумя проводниками представляет собой механическое соединение, сварное соединение, паяное соединение или их комбинацию.

9. Реакторная система по любому из пп.1-8, отличающаяся тем, что макроскопическая структура представляет собой структуру, которая изготовлена путем экструзии и спекания или изготовлена по технологии объемной печати и спекания.

10. Реакторная система по любому из пп.1-9, отличающаяся тем, что структурированный катализатор включает набор макроскопических структур, электрически соединенных друг с другом.

11. Реакторная система по любому из пп.1-10, отличающаяся тем, что указанный структурированный катализатор имеет электроизоляционные части, выполненные с возможностью увеличения длины основного пути тока между указанными по меньшей мере двумя проводниками до длины, больше длины структурированного катализатора по наибольшему измерению.

12. Реакторная система по любому из пп.1-11, отличающаяся тем, что указанный структурированный катализатор имеет по меньшей мере одну электроизоляционную часть, выполненную с возможностью направления тока через указанный структурированный катализатор для обеспечения ненулевого значения компонента вектора плотности тока основного пути тока по меньшей мере для 70% длины указанного структурированного катализатора, параллельно длине указанного структурированного катализатора.

13. Реакторная система по любому из пп.1-12, отличающаяся тем, что указанная макроскопическая структура имеет множество параллельных каналов, множество непараллельных каналов и/или множество каналов с меняющимся направлением.

14. Реакторная система по любому из пп.1-13, отличающаяся тем, что дополнительно содержит слой второго каталитического материала по ходу процесса перед указанным структурированным катализатором внутри указанного корпуса высокого давления.

15. Реакторная система по любому из пп.12-14, отличающаяся тем, что дополнительно содержит третий каталитический материал в виде зерен, экструдатов или гранул катализатора, которые загружены в каналы указанного структурированного катализатора.

16. Реакторная система по любому из пп.1-15, дополнительно содержащая слой четвертого каталитического материала, размещенный внутри корпуса высокого давления и по ходу процесса после указанного структурированного катализатора.

17. Реакторная система по любому из пп.1-16, отличающаяся тем, что материал макроскопической структуры выбран как материал, выполненный с возможностью создания теплового потока 500 - 50000 Вт/м^2 путем нагрева материала сопротивлением.

18. Реакторная система по любому из пп.1-17, отличающаяся тем, что структурированный катализатор содержит первую часть, выполненную с возможностью создания первого теплового потока, и вторую часть, выполненную с возможностью создания второго теплового потока, причем первый тепловой поток меньше второго теплового потока, при этом первая часть находится по ходу процесса перед второй частью.

19. Реакторная система по любому из пп.1-18, отличающаяся тем, что указанная реакторная система дополнительно содержит систему контроля, выполненную с возможностью контроля подачи электроэнергии, чтобы обеспечить нахождение температуры газа, выходящего из корпуса высокого давления, в предварительно определенном диапазоне, и/или чтобы обеспечить нахождение степени конверсии углеводородов в исходном газе в предварительно определенном диапазоне, и/или чтобы обеспечить нахождение мольной концентрации метана в сухом состоянии в предварительно определенном диапазоне, и/или чтобы обеспечить нахождение приближения к условиям равновесия реакции парового риформинга в предварительно определенном диапазоне.

20. Реакторная система по любому из пп.1-19, отличающаяся тем, что в указанной реакторной системе соотношение между эквивалентным диаметром площади горизонтального поперечного сечения

структурированного катализатора и высотой структурированного катализатора находится в диапазоне 0,1-2,0.

21. Реакторная система по любому из пп.1-20, отличающаяся тем, что высота реакторной системы составляет 0,5-7 м, более предпочтительно 0,5-3 м.

22. Способ осуществления парового риформинга исходного газа, содержащего углеводороды, в реакторной системе по любому из пп.1-21, причем указанный способ включает следующие этапы:

сжатие исходного газа, содержащего углеводороды, до давления по меньшей мере 5 бар;

подача указанного сжатого исходного газа в указанный корпус высокого давления через входное отверстие, которое расположено так, что указанный исходный газ поступает в переднюю часть указанного структурированного катализатора;

обеспечение реакции парового риформинга исходного газа над структурированным катализатором и отвод газообразного продукта из указанного корпуса высокого давления, при этом указанный газообразный продукт выходит из задней части указанного структурированного катализатора;

подача тока через проводники, соединяющие источник питания, расположенный вне указанного корпуса высокого давления, и указанный структурированный катализатор, что позволяет осуществить пропускание тока через указанную макроскопическую структуру, при этом обеспечивается нагрев, по меньшей мере, части указанного структурированного катализатора до температуры по меньшей мере 500°C, при этом указанные по меньшей мере два проводника соединены со структурированным катализатором в точке на структурированном катализаторе, расположенной ближе к передней части указанного структурированного катализатора, чем к задней части указанного структурированного катализатора, при этом структурированный катализатор выполнен с возможностью направления электрического тока от одного проводника практически к задней части структурированного катализатора и обратно ко второму проводнику из по меньшей мере двух указанных проводников.

23. Способ по п.22, дополнительно включающий этап сжатия исходного газа по ходу процесса перед корпусом высокого давления до давления в диапазоне 5-30 бар.

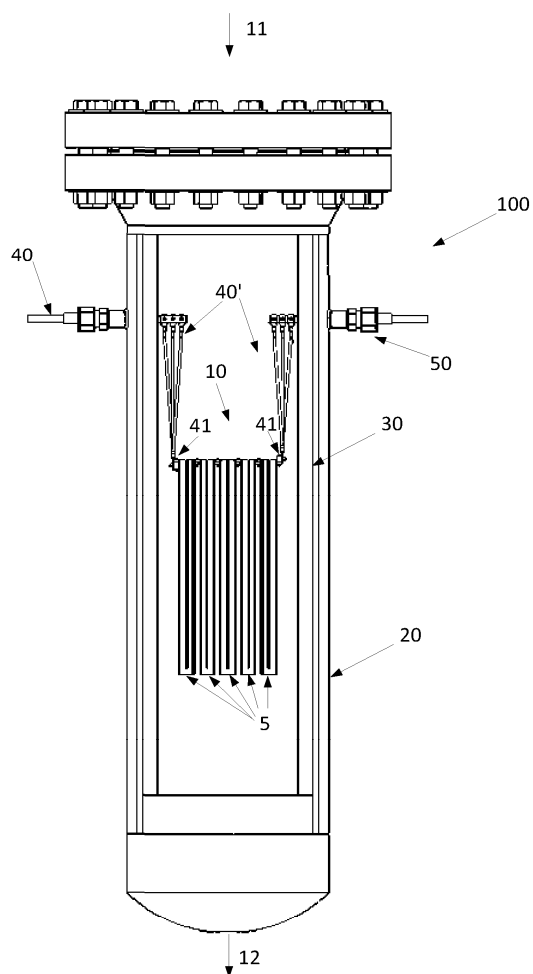
24. Способ по п.22 или 23, дополнительно включающий этап сжатия указанного исходного газа по ходу процесса перед указанным корпусом высокого давления до давления в диапазоне 30-200 бар, предпочтительно в диапазоне 80-180 бар.

25. Способ по любому из пп.22-24, отличающийся тем, что температура исходного газа на подаче в реакторную систему находится в диапазоне 200-700°C.

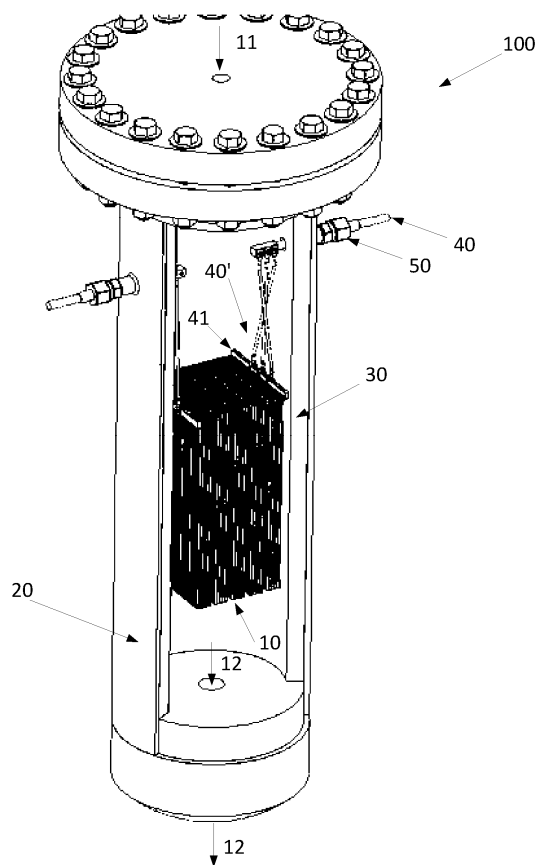
26. Способ по любому из пп.22-25, отличающийся тем, что макроскопическую структуру нагревают таким образом, что максимальная температура макроскопической структуры находится в диапазоне 500-1300°C.

27. Способ по любому из пп.22-26, дополнительно включающий этап подачи охлаждающего газа через входное отверстие в корпусе высокого давления, расположенное рядом или в комбинации с по меньшей мере одним фитингом, для обеспечения прохождения охлаждающего газа через, вокруг, рядом или внутри по меньшей мере одного проводника внутри указанного корпуса высокого давления.

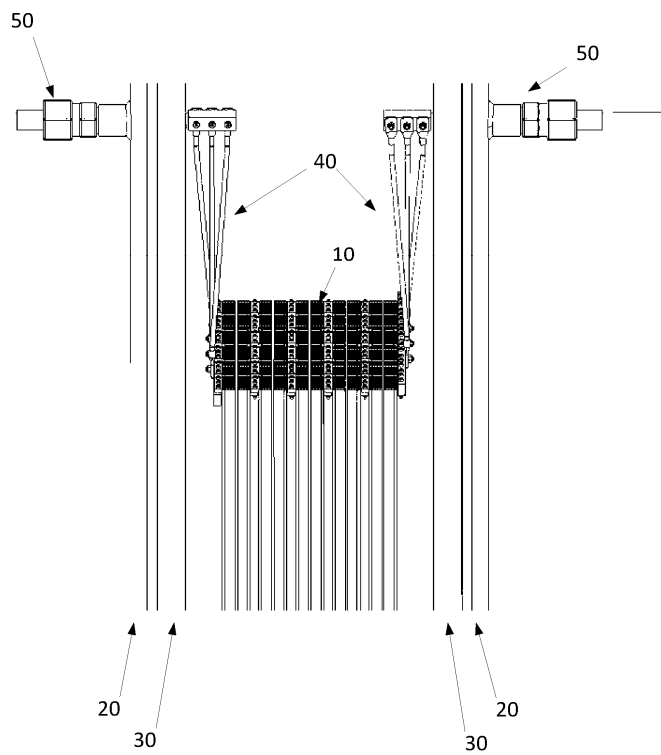
28. Способ по любому из пп.22-27, отличающийся тем, что объемная скорость, оцениваемая как расход газа относительно геометрической площади поверхности структурированного катализатора, находится в диапазоне 0,6-60 или 700-70000 $\text{м}^3/\text{м}^2/\text{ч}$ при оценке как соотношение расхода газа к занимаемому объему структурированного катализатора.



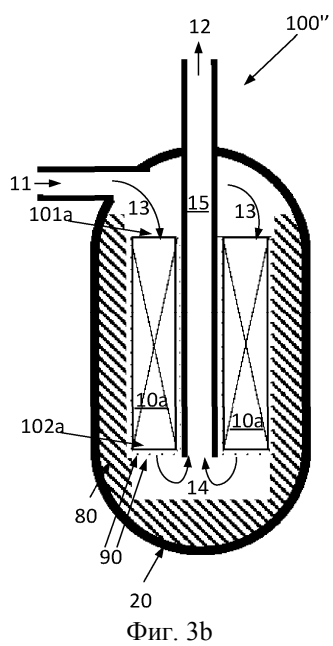
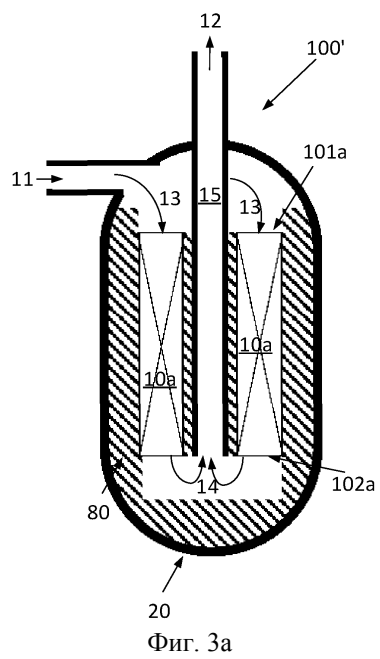
Фиг. 1а

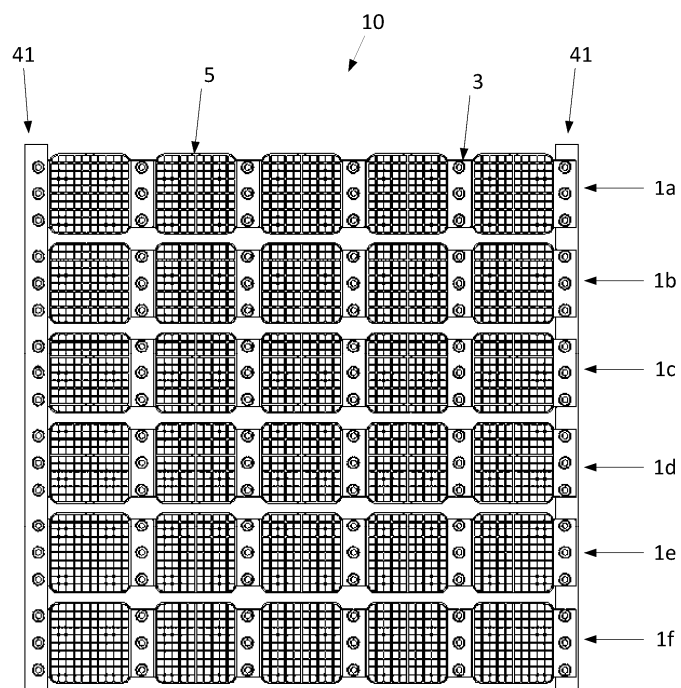


Фиг. 1b

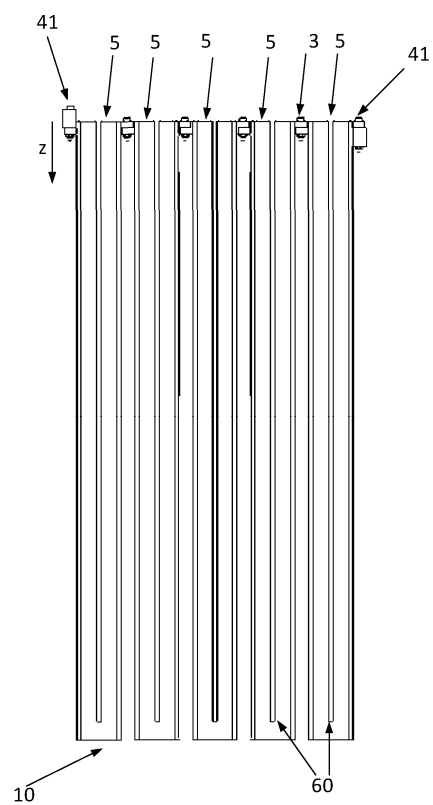


Фиг. 2

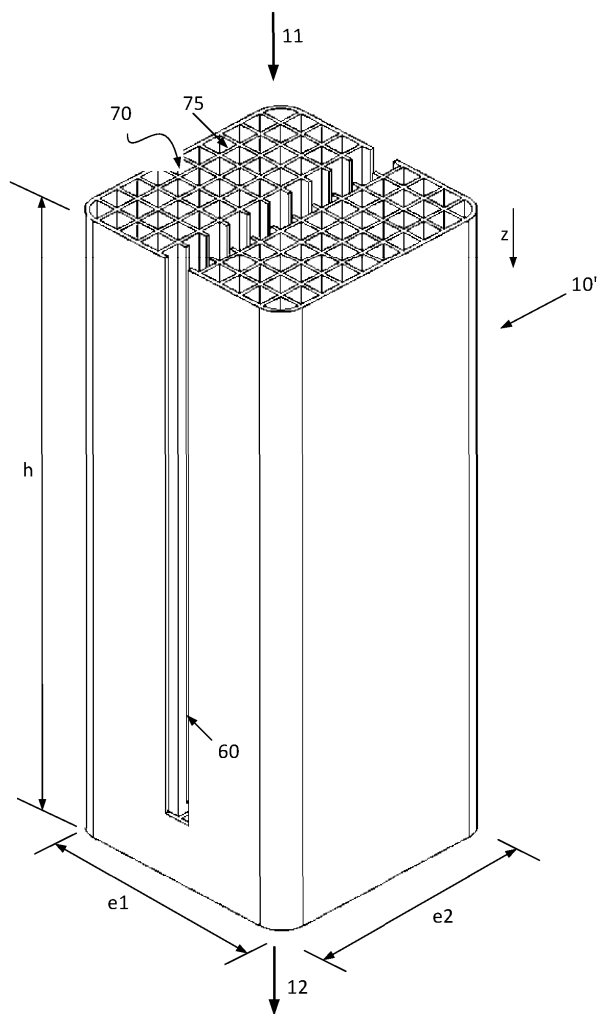




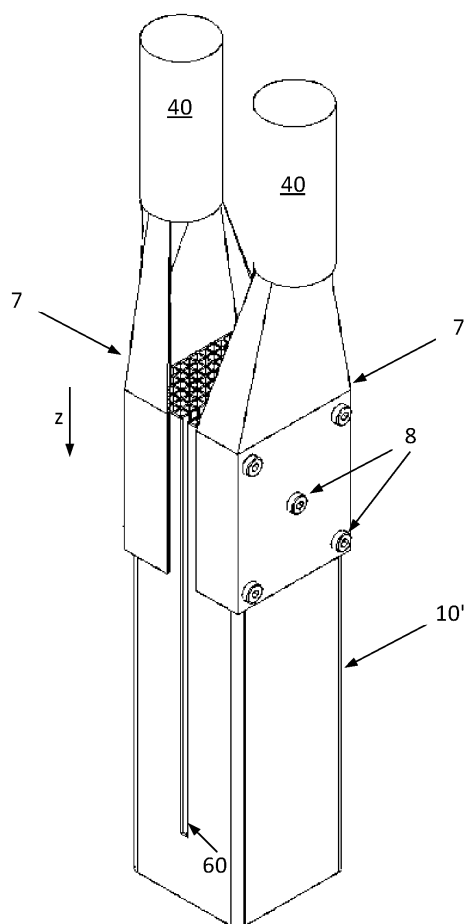
Фиг. 4



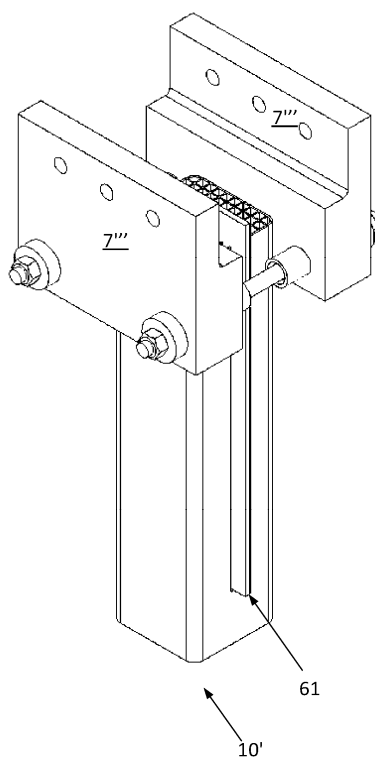
Фиг. 5



Фиг. 6

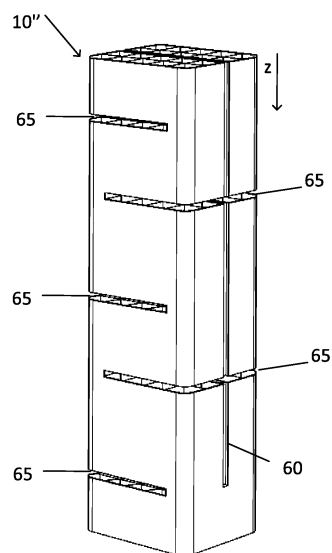


Фиг. 7

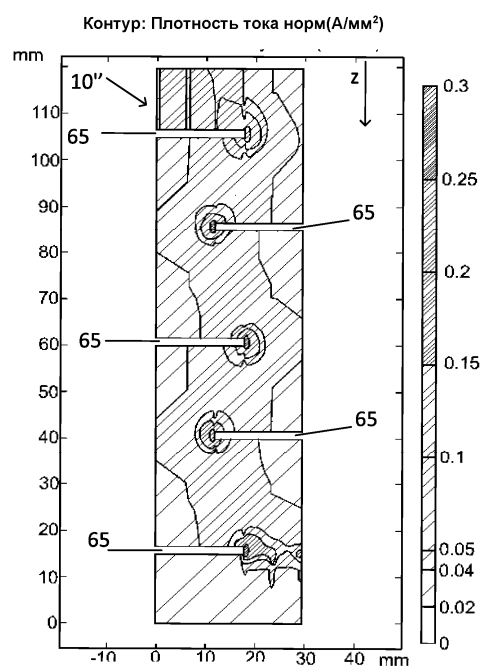


Фиг. 8

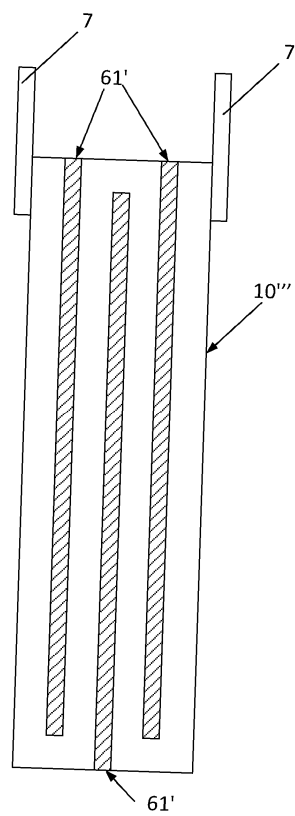
041025



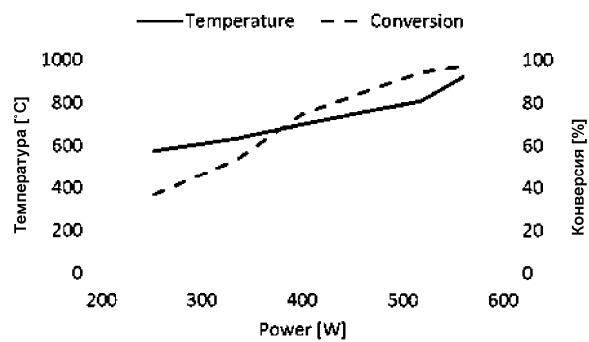
Фиг. 9а



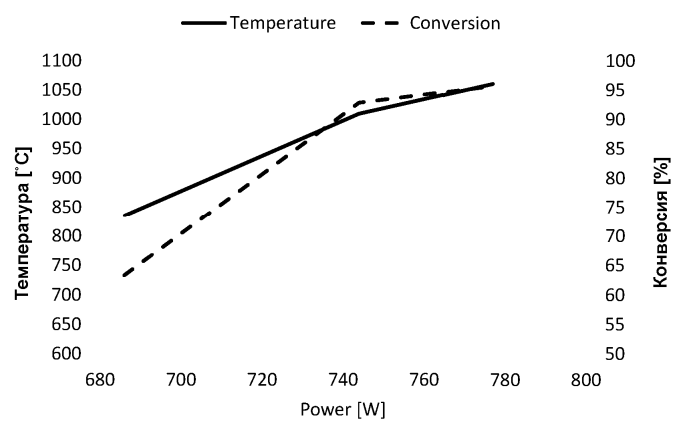
Фиг. 9б



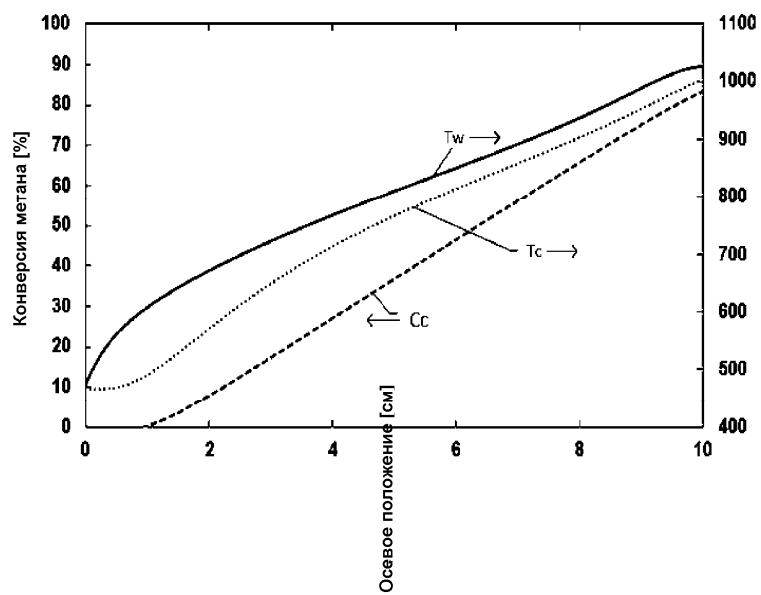
Фиг. 10



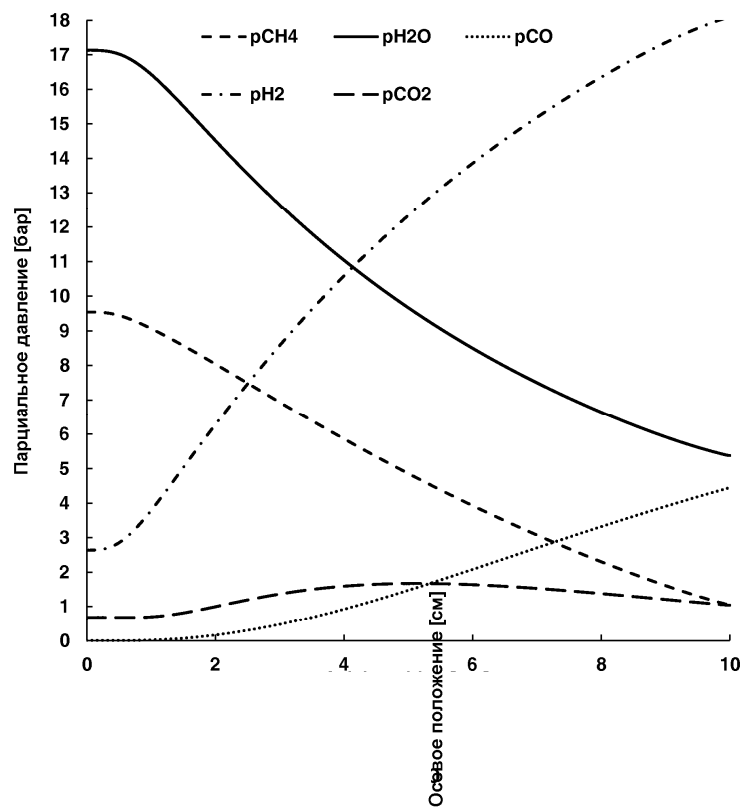
Фиг. 11a



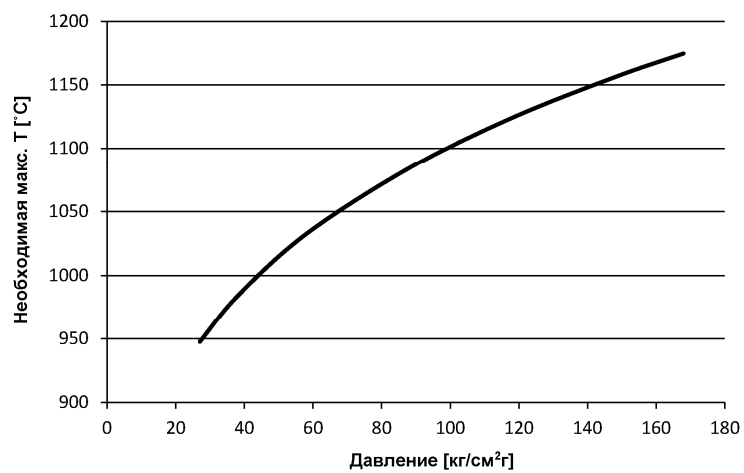
Фиг. 11b



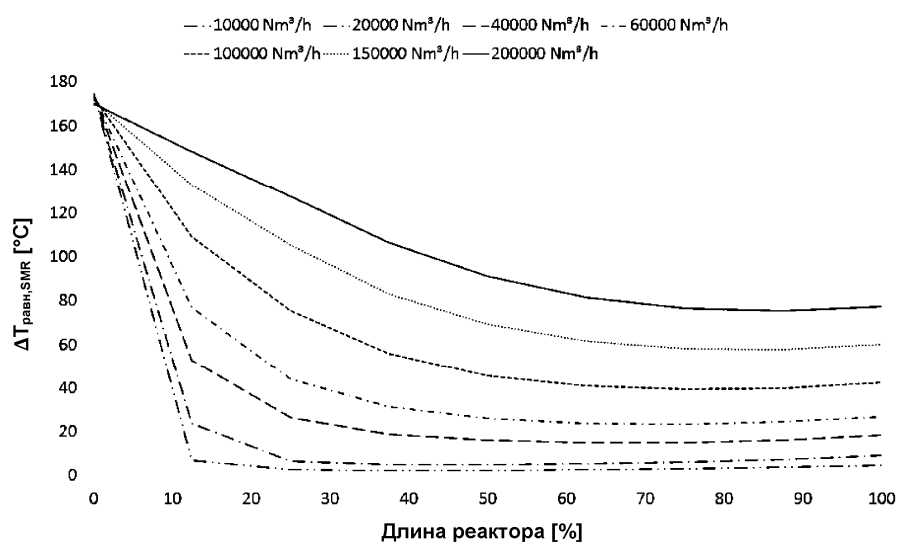
Фиг. 12а



Фиг. 12b



Фиг. 13



Фиг. 14



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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