

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202490882 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.06.05

(51) Int. Cl. C01B 3/32 (2006.01)
B01J 8/06 (2006.01)
C10K 3/02 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.11.04

(54) УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАКТОР ДЛЯ КОНВЕРСИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА В СИНГАЗ

(31) 17/300,828

(72) Изобретатель:

(32) 2021.11.19

Шюцле Деннис, Шюцле Роберт,

(33) US

Гэллоуэй Аня Румплеккер, Хэнбери

(86) PCT/US2022/000026

Орион, Бухер Джеймс, Родригес Рамер

(87) WO 2023/091166 2023.05.25

(US)

(71) Заявитель:

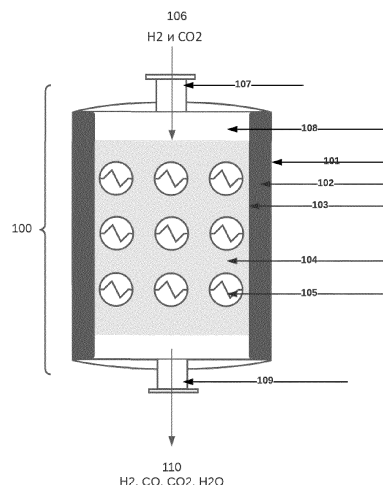
(74) Представитель:

ИНФИНИУМ ТЕКНОЛОДЖИ, ЛЛС
(US)

Нилова М.И. (RU)

(57) Настоящее изобретение в целом относится к реактору для производства низкоуглеродного сингаза из улавливаемого диоксида углерода и возобновляемого водорода. Водород получают из воды с использованием электролизной установки, работающей на возобновляемой электроэнергии, или с применением любого другого способа производства низкоуглеродного водорода. Усовершенствованный каталитический реактор является энергоэффективным и надежным при работе при температурах до 1800°F (982,22°C). Эффективность конверсии диоксида углерода превышает 75% при селективности по монооксиду углерода более 98%. Каталитический реактор изготовлен из материалов, которые физически и химически устойчивы до 1800°F (982,22°C). В результате эти материалы не реагируют со смесью водорода и диоксида углерода или продуктами - монооксидом углерода и водяным паром. Материалы реактора не обладают каталитической активностью и не изменяют физический и химический состав катализатора конверсии. В каталитический слой реактора встроены электрорезистивные нагревательные элементы, так что внутренняя температура снижается не более чем на 100°F (37,78°C) от входа в любой точке внутри реактора. Каталитический процесс демонстрирует снижение производительности менее чем на 0,5% за 1000 ч работы.

Усовершенствованный каталитический реактор



A1

202490882

202490882

A1

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАКТОР ДЛЯ КОНВЕРСИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА В СИНГАЗ

Область техники

Настоящее изобретение относится к усовершенствованному каталитическому реактору для проведения эндотермических реакций, в частности, для эффективной конверсии диоксида углерода и водорода в сингаз. Стабильная и безопасная работа усовершенствованного каталитического реактора может поддерживаться в течение длительных периодов времени в широком диапазоне рабочих условий, в некоторых случаях превышающем 75 % эффективность конверсии. Каталитический реактор изготавливают из материалов, которые физически и химически устойчивы до температуры 1800 °F (982,22 °C) и не вступают в реакцию с реагентами - водородом и диоксидом углерода или продуктами - монооксидом углерода и водяным паром. Отдельные потоки водорода и диоксида углерода сжимают, нагревают до требуемых температур, смешивают в надлежащих объемных соотношениях и подают в усовершенствованный каталитический реактор. В отдельном варианте осуществления водород и диоксид углерода нагревают вместе перед введением в каталитический реактор. С целью минимизации выбросов во встроенных нагревателях реактора можно использовать как природный газ, так и электроэнергию. В конструкции реактора предусмотрен встроенный нагрев с помощью слоя катализатора для обеспечения тепловой энергии для эндотермической реакции. В качестве альтернативы, газы могут быть нагреты перед введением в этот слой и встроенный нагрев не используют для достижения требуемых результатов.

Уровень техники

Негативные последствия выбросов парниковых газов для климата и окружающей среды становятся все более проблематичными и подтверждают очевидность того, что уже давно предсказывали климатологи. Глобальные средние температуры повысились более чем на 1 °C с доиндустриальных времен, при этом потепление в некоторых районах

превысило 5 °C (Шютцле (Schuetzle), 2020; Роде (Rohde), 2021). Чтобы замедлить и в конечном итоге остановить рост глобальных температур, необходимо резко сократить выбросы диоксида углерода и других парниковых газов и в конечном итоге довести их до нулевых значений. Технологии улавливания и использования углерода, а также значительное сокращение выбросов диоксида углерода являются важнейшими элементами для достижения целей Парижского соглашения по удержанию глобального потепления на уровне ниже 2 °C (Гутьеррес (Gutierrez) и др., 2021).

Улавливание и хранение углерода (Carbon capture and storage, CCS) будет играть фундаментальную роль в достижении этих целей. В большинстве текущих проектов CCS диоксид углерода вводят в осадочные бассейны и требуется непроницаемая порода для предотвращения миграции диоксида углерода обратно на поверхность. Прямое улавливание диоксида углерода из воздуха (Direct air capture, DAC) представляет собой технологию, позволяющую улавливать диоксид углерода непосредственно из воздуха с помощью инженерной механической системы. Уже давно рассматриваются технологии улавливания диоксида углерода из атмосферы и в настоящее время несколько небольших экспериментальных установок находятся в эксплуатации (Спектор (Spector) и Додж (Dodge), 1946). Конструкция установки обычно включает использование вентиляторов и системы фильтрации, с помощью которой избирательно удаляют диоксид углерода. Затем высвобождают уловленный диоксид углерода и регенерируют систему фильтрации. Долговременное хранение извлеченного диоксида углерода может быть осуществлено путем карбонизации минералов. Хотя минерализация in-situ является перспективным инструментом для долговременного хранения углерода, ее широкое внедрение не осуществлялось вне пилотных или полевых экспериментов.

Диоксид углерода следует рассматривать в качестве ценного углеродного сырья для стабильного производства жидких видов топлива и химических веществ. Уже давно признана важность использования диоксида углерода в сокращении выбросов углерода и предполагается, что диоксид углерода будет играть важную роль в качестве будущего сырьевого материала в эпоху после использования ископаемого топлива (Хепберн (Hepburn) и др., 2019). Олден (Alden) и его коллеги недавно спрогнозировали, что

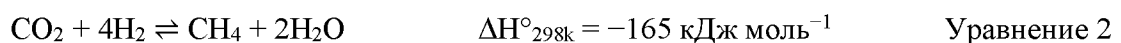
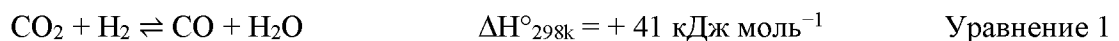
потенциал использования диоксида углерода (carbon dioxide utilization, CDU) для конверсии диоксида углерода в химические вещества составит около 0,3-0,6 ГТ CO₂/год в 2050 году, и обосновали, что преобразование диоксида углерода в топливо имеет самый высокий оценочный потенциал для CDU в диапазоне 1-4,2 ГТ CO₂/год. Обратная конверсия водяного газа (reverse water gas shift, RWGS) была предложена и представлена на рынке в качестве потенциального решения, которое может обеспечить декарбонизацию в масштабе нескольких ГТ CO₂/год (Артц (Artz) и др., 2018).

Гидрогенизация диоксида углерода (CO₂H), которая включает реакцию обратной конверсии водяного газа (RWGS), представляет собой технологию, которая обеспечивает конверсию диоксида углерода в другие углеродсодержащие соединения, такие как монооксид углерода, который является важнейшим предшественником для производства жидкого топлива, такого как дизельное топливо и бензин, а также химических веществ.

Подход, включающий реакции CO₂H и RWGS, имеет преимущество в высокой скорости реакции, хорошей селективности и немедленной технологической готовности, но требует выработки возобновляемого водорода для минимизации углеродного следа. В настоящее время большую часть водорода получают из ископаемого топлива путем парового риформинга природного газа или газификации угля в зависимости от требуемого отношения водорода к монооксиду углерода. Хотя это важный путь производства водорода в краткосрочной перспективе, необходимо предпринять усилия по сокращению выбросов диоксида углерода. Сочетание риформинга природного газа с улавливанием, использованием и хранением углерода является одним из шагов к снижению выбросов. Биомасса также может быть преобразована в водород различными способами. Поскольку биомасса удаляет диоксид углерода из атмосферы, чистые выбросы углерода могут быть снижены в сочетании с CCS. Электричество также используют для получения водорода. Поскольку электричество можно получать от различных возобновляемых источников, таких как солнечная энергия, энергия ветра или геотермальная энергия, это перспективный вариант безуглеродного получения водорода.

Реакция RWGS является предпочтительным способом стабильного производства сингаза, в частности, когда водород получают с применением возобновляемых источников, таких как энергия ветра или солнца. Был выполнен большой объем работ по разработке промышленного процесса RWGS, включающего в себя эффективные каталитические системы, реакторные установки и даже опытно-промышленные процессы. Тем не менее, все еще отсутствует прогресс во внедрении RWGS в промышленном масштабе. Одной из ключевых проблем является выбор материала реактора, трубопроводов, аналитического оборудования и контрольно-измерительных приборов. Обращение с углеродсодержащими газовыми смесями остается сложной задачей при высоких температурах и давлениях. Еще одна проблема заключается в управлении теплом в реакторе RWGS для достижения безопасной и стабильной работы при высокой конверсии в течение длительных периодов времени.

Реакция RWGS (уравнение 1) представляет собой обратимую гидрогенизацию диоксида углерода с получением монооксида углерода и водяного пара. Поскольку молекула диоксида углерода является относительно нереакционноспособной, конверсия диоксида углерода в оксид углерода является эндотермическим; оно является энергоемким и предпочтительным при высоких температурах. При низких температурах метанирование, также известное как реакция Сабатье (Sabatier), является предпочтительным по сравнению с реакцией RWGS (уравнение 2).



Поскольку реакция RWGS является эндотермической, она требует высокой температуры и ограничена в отношении теплопередачи. Поэтому в каталитическом реакторе особенно важна оптимизация характеристик теплопередачи и времени пребывания.

Хотя была проведена большая работа по разработке каталитических реакторов CO₂H или RWGS, все еще отсутствует понимание оптимальных геометрических

характеристик реактора, управления теплом и выбора материала. Чтобы промышленный реактор RWGS был коммерчески успешным, он должен соответствовать следующим проектным и эксплуатационным требованиям:

1. Использование материалов каталитического реактора, которые физически и химически устойчивы до 1800 °F (982,22 °C).
2. Материалы, используемые для стен каталитического реактора и контрольно-измерительных приборов, не вступают в нежелательную реакцию с водородом, диоксидом углерода, монооксидом углерода и водяным паром.
3. Энергоэффективная система нагрева каталитического реактора, в которой используется возобновляемая или низкоуглеродная энергия.
4. Каталитический реактор и связанные с ним трубопроводы, которые минимизируют образование углерода.
5. Линейное падение конверсии диоксида углерода менее 1,0 %/50 °F (10 °C) в диапазоне от 1250 °F (676,67 °C) до 1750 °F (954,44 °C).
6. Конверсия диоксида углерода, превышающая 75 % за проход при температуре выше 1250 °F (676,67 °C).
7. Селективность по монооксиду углерода, превышающая 98 %.

Коммерческие реакторы, используемые для высокотемпературных реакций, обычно изготавливают из сборного огнеупорного материала или нержавеющей стали. Их геометрическая форма обычно представляет собой цилиндрическую металлическую оболочку с толстым огнеупорным слоем, а также внутреннюю металлическую футеровку. Огнеупорная футеровка обычно содержит защитный или опорный слой за рабочей футеровкой, контактирующий с содержимым печи. Из-за различных коэффициентов теплового расширения необходимо обязательно учитывать температурные градиенты в системе и свойства всех материалов. Расширение огнеупорных материалов не должно вызывать избыточных напряжений, приводящих к разрушению футеровки путем растрескивания оболочки реактора. Хотя это, конечно, необходимо из соображений безопасности, это также сильно влияет на срок службы реактора.

Промышленный каталитический реактор общего типа предназначен для эндотермического парового риформинга метана или других углеводородов. Эти эндотермические реакторы парового риформинга состоят из высокотемпературных стальных труб, заполненных катализатором. Каталитический реактор, как правило, нагревают снаружи с использованием газовых горелок или электрических нагревателей. Сложность с этой конструкцией заключается в том, что нагрев реактора и труб является неоднородным. Это часто приводит к сокращению срока службы оболочки и труб реактора. В областях реактора, в которых температура ниже, чем предусмотрено эксплуатационными требованиями, эффективность конверсии снижается, и может происходить осаждение углерода. В областях, в которых температура выше указанной, металлы могут терять свою форму, а катализаторы могут спекаться, плавиться и может уменьшаться площадь их поверхности (Эйгенбергер (Eigenberger) и др., 2012). Металлическое пылеобразование, в результате которого металл обуглероживается и разлагается, представляет собой особый тип коррозии, которая может возникать в реакторах риформинга, когда рабочая температура превышает расчетную температуру.

Соединение эндотермических каталитических реакторов хорошо известно в современном уровне техники. Как правило, один длинный эндотермический реактор разделяют на три меньших реактора. Повторный нагрев технологического потока между реакторами позволяет обеспечить температуру технологического потока, необходимую для эффективной конверсии реагентов и прекращения нежелательных вторичных реакций. Например, в системе с тремя каталитическими реакторами, как правило, каждый последующий реактор длиннее. Обычно первый слой катализатора короче, чем следующий реактор, поскольку тепло быстро теряется технологическим потоком и могут возникнуть нежелательные реакции, и поэтому поток необходимо повторно нагревать для обеспечения эффективности (Process Technology and Operator Academy (Академия производственных технологий и операторов), 2015). Недостаток применения множества реакторных систем заключается в необходимости дополнительных трубопроводов и высоких капитальных затратах.

Для снижения энергопотребления было предложено объединение эндотермических каталитических реакторов с экзотермическими каталитическими реакторами. Однако в большинстве случаев такие объединения непрактичны и часто дорогостоящи (Рахимпур (Rahimpour) и др., 2012). Объединение отработанного тепла с эндотермическими реакциями часто является более экономичным способом производства сингаза. Маасс (Maass) и др. (2021) описали двузонный реактор, в котором газ коксовых печей используется для конверсии водорода и диоксида углерода в монооксид углерода и водяной пар в первой зоне, и продукт - пар впоследствии преобразует углеводороды, присутствующие в газе коксовых печей во второй зоне, для выработки сингаза. В таких способах требуется первоначальный ввод тепла от источника выше по потоку, такого как коксовая печь, и требуется, чтобы производство сингаза было связано с существующими промышленными процессами.

Использование потока продукта конвертированного газа в качестве источника тепла при теплообменном риформинге известно из уровня техники. Фудерер (Fuderer) (1984) описал эндотермический каталитический реактор, в котором углеводородное сырье вводят параллельно в трубчатую печь риформинга и теплообменную печь риформинга. Частично конвертированный газ из трубчатой печи риформинга затем используют в качестве источника тепла для реакций риформинга в теплообменной печи риформинга.

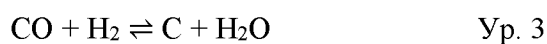
Некоторые прошлые исследования показали, что при высоких температурах металлургический материал реактора может влиять на производительность катализатора, и рекомендуется проводить просеивание катализаторов исключительно в кварцевых реакторах. Бустаманте (Bustamante) и др. (2004) обнаружили, что конверсия диоксида углерода было на два порядка выше в реакторе из инконеля по сравнению с кварцевым реактором из-за катализирующего эффекта никеля в сплаве Inconel 600.

Однако не было проведено никаких исследований для разработки оптимального металлургического или огнеупорного материала, который гарантированно решал бы проблемы эндотермического реактора, работающего при высоких температурах, при высоких давлениях и в среде с высокой степенью восстановления. Ни в одном из

предыдущих исследований не изучалось использование конкретных материалов и концепций реактора в течение длительных периодов времени.

Металлическое пылеобразование представляет собой обуглероживание, которое происходит, когда углеродистые газы проходят по каталитическим металлическим поверхностям. Первоначально образование порошкообразного кокса может препятствовать потоку газа, при этом потребуются более высокие градиенты давления и температуры. Это особенно важно в промышленных теплообменниках. Эти явления могут привести к образованию металлических частиц на поверхности материала, распаду материала и, в конечном итоге, даже к катастрофическому разрушению, поэтому выбор подходящего материала является особой проблемой в RWGS.

К образованию углерода на поверхности металла могут привести следующие реакции:



Грабке (Grabke) и др. (1975) и Шатынский (Shatynski) и др. (1978) продемонстрировали, что среди упомянутых реакций уравнение 3 демонстрирует самую быструю кинетику, что приводит к экстремальному металлическому пылеобразованию при повышенных температурах в среде CO-H₂. Уравнение 4 известно как реакция Будуа (Boudouard) и, как предполагается, играет меньшую роль из-за его более медленной кинетики.

Образование углерода также происходит из-за реакции в твердой фазе, включающей растворение карбида металла. Для сплавов железа и стали Хохман (Hochman) (1977) и Грабке (Grabke) (1999) предположили, что образование углерода в результате металлического пылеобразования вызвано диффузией CO в металл с образованием цементита M₃C (M= Fe, Ni). Затем цементит частично может противостоять

дальнейшему проникновению. Однако в результате высокой углеродной активности на поверхности металла локально зарождается кокс. Из-за снижения активности углерода стабильность Fe_3C и Ni_3C снижается, что приводит к его разложению. Углерод и металл диффундируют на поверхность металла с образованием дополнительного кокса и металлических частиц на поверхности. Затем наночастицы металла на поверхности действуют как катализатор для дополнительного ускорения процесса и распада материала. Еще одним проблемным механизмом коррозии материала, имеющим отношение к выбору материала для процесса RWGS, является форма внутреннего окисления хромоникелево-железных сплавов, вызывающая охрупчивание. Такой термин объясняется тем, что трещиноватые поверхности имеют зеленый вид из-за образования Cr_2O_3 для различных сплавов. Свежая поверхность трещины имеет зеленоватый оттенок, вызванный внутренними оксидными отложениями, которые вызвали охрупчивание, что привело к появлению термина «зеленая гниль».

Раскрытие сущности изобретения

В настоящем изобретении описана конструкция усовершенствованного каталитического реактора промышленного масштаба для эффективной конверсии смесей диоксида углерода и водорода в сингаз. В нем также предложен принципиально новый выбор материалов и узел, которые могут быть использованы в реакторах, теплообменниках и аналитическом оборудовании промышленного масштаба для максимизации производительности и срока службы оборудования.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 показан усовершенствованный каталитический реактор **100**. Реактор состоит из наружной оболочки **101**, способной выдерживать максимальное требуемое рабочее давление; огнеупорного слоя **102**, расположенного непосредственно внутри металлической оболочки и химически неакционноспособного с монооксидом углерода, диоксидом углерода, водородом и паром при высоких температурах и давлениях; внутреннего кожуха **103**, изготовленного из высокотемпературного сплава и/или

алюминия; слоя **104** катализатора; и электрорезистивных нагревательных элементов **105**, встроенных в слой катализатора. Также можно использовать индуктивные или другие способы электрического нагрева. Смесь **106** газов-реагентов из водорода и диоксида углерода подают в каталитический реактор **100** и пропускают при температуре от 1200 °F (648,89 °C) до 1700 °F (926,67 °C) и давлении от 0 до 500 фунтов на квадратный дюйм изб. (3447 кПа) через реактор. Смесь газов-реагентов подвергает конверсии с получением сингаза (водорода и монооксида углерода) и воды с непрореагировавшим диоксидом углерода.

На **фиг. 2** изображен вариант осуществления каталитического реактора, показанного на **фиг. 1**, в котором слой катализатора разделен на множество коротких секций **201** со снабженными обшивкой электрорезистивными нагревательными элементами **202** между секциями.

На **фиг. 3** изображен вариант осуществления каталитического реактора, показанного на **фиг. 1**, в котором нагревательные элементы **301** вертикально встроены в слой **302** катализатора. Также можно использовать индуктивный или другие формы электрического нагрева.

Осуществление изобретения

Конструкция каталитического реактора **100** изображена на **фиг. 1**. Длина и ширина реактора зависят от требуемого выхода сингаза, и ширина может составлять от одного до десяти футов (0,3-3 м) или более, а длина может составлять от одного до сорока футов (0,3-12 м) или более. Наружная оболочка **101** изготовлена из металла, способного выдерживать перепад давлений до 500 фунтов на квадратный дюйм (3447 кПа) или более, включая, среди прочих, углеродистую сталь, нержавеющей сталь и титан. Наружная оболочка определяет форму реактора и может иметь любую геометрическую форму, известную из уровня техники для каталитических реакторов. Толщина наружной оболочки определяется максимальным требуемым рабочим давлением реактора и может составлять от ¼ дюйма (0,64 см) до 10 дюймов (25,4 см). Она защищена от коррозионной

и высокотемпературной внутренней среды реактора огнеупорным слоем **102**. Этот слой изолирует реактор таким образом, чтобы температура поверхности наружной оболочки не превышала 600°F (315,56 °C), более предпочтительно, чтобы температура поверхности не превышала 400°F (204,44 °C), или еще более предпочтительно, чтобы температура поверхности не превышала 200 °F (93,33 °C). Огнеупор может быть изготовлен из любого изолирующего материала и состоит из материала, включающего, среди прочих, оксид алюминия, алюминат кальция, алюминат магния, карбид кремния и нитрид кремния.

Огнеупорный материал не реагирует с монооксидом углерода, диоксидом углерода, водородом и паром в рабочих условиях. В некоторых вариантах осуществления огнеупор содержит каталитически активный материал. В некоторых вариантах осуществления огнеупорный слой состоит из одного слоя или множества подслоев, которые состоят из материала одного типа или различных типов. Этот слой может быть непосредственно отлит в реактор с использованием пригодного для литья огнеупора или может состоять из огнеупорных кирпичей, связанных с помощью цементного раствора. Общая толщина огнеупорного слоя может варьироваться от шести до восемнадцати дюймов (15,24-45,72 см).

Внутренний кожух **103** может быть установлен для областей применения, в которых существует риск образования трещины в огнеупоре. Внутренний кожух состоит из высокотемпературного сплава, включая, среди прочих, сплавы, перечисленные в таблице 1. Внутренний кожух также может состоять из алюминия. Высокотемпературные сплавы содержат материал с массовой долей никеля от 29 вес. % до 75 вес. % и с массовой долей хрома от 13 вес. % до 32 вес. %. Материал внутреннего кожуха может выдерживать максимальную температуру 1800 °F (982,22 °C) и не реагирует с монооксидом углерода, диоксидом углерода, водородом и паром в условиях реакции. Для некоторых из перечисленных материалов может потребоваться пассивация, чтобы свести к минимуму риск образования зеленой гнили или металлического пылеобразования. В некоторых вариантах осуществления пассивация включает образование оксидного слоя для снижения химического потенциала в отношении образования зеленой гнили и металлического пылеобразования. В некоторых вариантах осуществления пассивирующий слой или

покрытие могут включать образование стабильного оксида в условиях реакции.

Пассивирующий слой содержит оксид металла, выбранный из группы, содержащей оксид железа, или оксид никеля, или оксид хрома, или оксид кобальта, или оксид молибдена, или оксид вольфрама, или оксид меди, или оксид ниобия, или оксид кальция, или оксид магния, или оксид алюминия, или оксид титана. Пассивирующий слой может содержать физические смеси, а также смесь оксидов вышеупомянутых компонентов. В зависимости от типа оборудования пассивация может быть обеспечена во время укладки материала или во время запуска промышленной установки до воздействия CO_2 и H_2 . Химическая стабильность сплава, используемого в настоящей заявке, также может быть повышена путем создания нитридного пассивирующего слоя. Толщина пассивирующего слоя может варьироваться от тонкой пассивации в несколько микрон или глубже в объемную фазу. Толщина и вариант пассивации могут быть выбраны в соответствии с оптимизированной теплопередачей или изоляционными свойствами, прочностью материала, а также химической стойкостью.

Таблица 1 – Составы сплавов в реакторе

Сплав	Состав сплава (вес. %)												
	Fe	Ni	Cr	Co	Mo	Mn	W	Cu	Nb	C	Si	Al	Ti
Haynes 214	< 3	75	16	< 2,0	< 0,5	< 0,2	< 0,5			0,04	< 0,2	4,5	< 0,5
Haynes 230	< 3	57	22	< 5,0	2	0,5	14	< 0,5		0,1	0,4	0,3	< 0,1
Haynes 233	< 1,5	48	19	19	7,5	< 0,4	< 0,3			0,1	< 0,21	3,3	0,5
Haynes HR-160	< 2,0	37	28	29	< 1,0	0,5	< 1,0	< 0,5		0,05	2,75	< 0,4	0,5
Haynes HR-235	< 1,5	60	31		5,6	< 0,65		3,8		< 0,06	< 0,5	< 0,4	< 0,5
Hastelloy X	18	47	22	1,5	9	< 1,0	0,6	< 0,5		0,1	< 1,0	< 0,5	< 0,15
Incoloy 800HT	> 39,5	30,0-35,0	19,0-23,0							0,06-0,1		0,25-0,6	0,25-0,6
Inconel 625	5	58	20,0-23,0		8,0-10,0	0,5			3,15-4,15			0,4	0,4
Inconel 600	6,0-10,0	72	14-17			1		0,5					

На **фиг. 1** смесь **106** газов-реагентов, содержащую водород и диоксид углерода, вводят в реактор через впускное сопло **107** при температуре от 1250 °F (676,67 °C) до 1750 °F (954,44 °C) и давлении от 0 до 500 фунтов на квадратный дюйм изб (3447 кПа). Входная часть **108** реактора является пустой для обеспечения максимального наращивания потока газов-реагентов перед их контактом со слоем **104** катализатора. Смесь водорода и диоксида углерода начинает вступать в реакцию после контакта со слоем катализатора с образованием монооксида углерода и водяного пара. Температура газов снижается по мере протекания эндотермической реакции, но потерянное тепло восстанавливается в газовой смеси нагревателями **105**, которые встроены в слой катализатора. Нагреватели защищены слоем высокотемпературного сплава, подобного тому, из которого изготовлен внутренний кожух **103**, так что смесь технологических газов непосредственно не контактирует с указанными элементами. В качестве альтернативы, нагреватели могут быть размещены в огнеупорном материале. Смесь газов-реагентов подвергается конверсии с получением сингаза вдоль реактора до тех пор, пока она не достигнет выходного сопла **109**. Общая конверсия диоксида углерода на выходе из реактора составляет по меньшей мере 75 %, а температура смеси **110** газов на выходе не более чем на 100 °F (37,78 °C) ниже температуры смеси **106** газов на входе.

В некоторых вариантах осуществления нагреватели **105** состоят из резистивных электрических нагревательных элементов, горелок для сжигания топлива или их комбинации. Топливо для горелок для сжигания может содержать природный газ, водород, их комбинации или любое другое подходящее топливо. Электрические нагревательные элементы работают от безуглеродных или низкоуглеродных источников электроэнергии, таких как ветер, солнце, геотермальный или ядерный источники. При использовании нагревателей на природном газе их интегрируют таким образом, чтобы свести к минимуму сжигание природного газа или другого топлива и выброс диоксида углерода. Комбинация электрических и газовых нагревателей в каталитическом слое одного реактора позволит лучше оптимизировать выбросы диоксида углерода. Для доведения слоя катализатора до температуры от 1000 °F (537,78 °C) до 1200 °F (648,89 °C) можно использовать электрическое тепло, тем самым уменьшая количество природного

газа, необходимого для нагрева слоя до конечной температуры от 1600 °F (871,11 °C) до 1800 °F (982,22 °C).

В одном варианте осуществления усовершенствованного каталитического реактора (**фиг. 2**) слой катализатора разделен на множество коротких секций **201** с электрорезистивными нагревательными элементами **202** между секциями. Смесь газов-реагентов, а именно водорода и монооксида углерода, вводят в реактор при температуре от 1250 °F (676,67 °C) до 1750 °F (954,44 °C) и давлении от 0 до 500 фунтов на квадратный дюйм изб. (3447 кПа). Газы контактируют с первой секцией катализатора и подвергаются эндотермической реакции RWGS, при этом их температура снижается не более чем на 100 °F (37,78 °C) вдоль секции. Обшивка **203** из высокотемпературного сплава проникает в горизонтальном направлении в наружную оболочку и вмещает один из резистивных электрических нагревательных элементов **202**. Обшивка расположена между первой и второй секциями катализатора и восстанавливает температуру газов до их первоначальной температуры. Мощность резистивного нагревательного элемента может регулироваться на основании температуры газов, выходящих из первой секции катализатора. Технологические газы поочередно протекают через оставшиеся секции катализатора и вокруг нагревательных элементов до достижения требуемой конверсии диоксида углерода. Количество секций катализатора может варьироваться от 2 до 100. Еще в одном варианте осуществления усовершенствованного каталитического реактора множество обшивок, вмещающих резистивные нагревательные элементы, проникают в реактор по его периметру в каждой нагревательной секции, заканчиваясь в центре реактора. Количество нагревательных элементов на секцию может варьироваться от 1 до 10 или более.

Еще в одном варианте осуществления усовершенствованного каталитического реактора (**фиг. 3**) реактор имеет один слой **301** катализатора с обшивками **302**, вмещающими резистивные или относящиеся к другим типам электрические нагревательные элементы **303**, проникающие в реактор вертикально и проходящие по всей длине слоя катализатора. Указанные обшивки и элементы могут проходить в реактор через верхнюю, нижнюю или обе части; количество обшивок и элементов может варьироваться от 1 до 10 или более. Нагревательные элементы **303** обеспечивают

равномерное распределение тепла в катализаторе и технологическим газам для поддержания относительно постоянной температуры вдоль реактора, что обеспечивает его работу в псевдоизотермическом режиме.

Пример 1: Поток, содержащий диоксид углерода и другие отработанные газы, получают промышленным способом или улавливают из окружающего воздуха. Этот поток подают в установку для улавливания диоксида углерода. В установке для улавливания диоксида углерода используется адсорбент, такой как метилдиэтанолламин (МДЭА), для улавливания диоксида углерода. Относительно чистый диоксид углерода регенерируют из адсорбента путем нагревания.

На площадке установки для улавливания углерода доступно низкоуглеродное электричество от ветряной электростанции, солнечной электростанции, атомной электростанции или других низкоуглеродных источников энергии. Воду высокой степени очистки получают из локально доступной воды. Низкоуглеродный водород получают из очищенной воды путем электролиза.

Для расщепления воды на газообразный водород и газообразный кислород путем электролиза применяют низкоуглеродное электричество. Электролизная установка в данном примере представляет собой электролизную установку с протонообменной мембраной (proton exchange membrane, PEM). Электролизная установка вырабатывает водород и кислород, каждый с давлением 300 фунтов на квадратный дюйм изб. (2068 кПа).

Водород под давлением электрически нагревали до 1650 °F (898,89 °C) и смешивали с диоксидом углерода, который также сжимали до 300 фунтов на квадратный дюйм изб. (2068 кПа) и электрически нагревали до 1650 °F (898,89 °C). Водород и диоксид углерода смешивали в объемном соотношении 3,4/1,0 и регулировали скорость потока этой смеси для обеспечения скорости газового объема в каталитическом реакторе около 15 000 часов⁻¹.

Поскольку каталитическая реакция является эндотермической, температура смеси уменьшается по мере конверсии газов-реагентов в сингаз над слоем катализатора. В этом примере нагревательные элементы расположены вертикально таким образом, что температура газов-реагентов не падает более чем на 50 °F (10 °C) от впускного отверстия в любой точке внутри реактора. Общая конверсия диоксида углерода в этом примере составляет 85 % при селективности по CO 99 %. После удаления воды из потока продукта объемный состав сухого газа из каталитического реактора является следующим: 72 % H₂, 24 % CO и 4 % CO₂.

Пример 2: Смесь газов с объемным соотношением диоксида углерода к водороду 3,0/1,0 вводят в каталитический реактор при температуре 1400 °F (760 °C) и давлении 100 фунтов на квадратный дюйм изб (689,5 кПа). Газы протекают по каталитическому слою и повторно нагреваются встроенными электрическими нагревательными элементами, как в примере 1. Конверсия CO₂ на выходе из реактора составляет 75 % при селективности по CO 99 %. После удаления воды из потока продукта объемный состав сухого сингаза является следующим: 73 % H₂, 21 % CO и 6 % CO₂.

Список литературы

Патенты США

4,337,170 A1	07/1982	Fuderer
7,718,832 B1	05/2010	Schuetzle и др.
11,078,077	08/2021	Maass и др.

Заявки на патенты США

2003/0113244 A1	06/2003	DuPont и др.
-----------------	---------	--------------

Непатентные литературные документы

Artz, J., Müller, T.E., Thenert, K., Kleinekorte, J., Meys, R., Sternberg, A., Bardow, A., Leitner, W: Sustainable conversion of carbon dioxide: An integrated review of catalysis and life

cycle assessment (Стабильная конверсия углекислого газа: комплексный обзор катализа и оценка жизненного цикла). *Chemical Reviews*, 118, 434-504 (2018).

Bustamante, F. и др.: High-temperature kinetics of the homogeneous reverse water-gas shift reaction (Высокотемпературная кинетика гомогенной реакции обратной конверсии водяного газа), *American Institute of Chemical Engineers, AIChE J*, 50, 1028–1041 (2004).

Eigenberger, G., Ruppel, W.: Catalytic fixed-bed reactors, reaction engineering (part 10) (Каталитические реакторы с неподвижным слоем, реакционная техника (часть 10)), Wiley Online Library, Hoboken, New Jersey (2012).

Field, C.B.; Mach, K.J.: Rightsizing carbon dioxide removal (Оптимизация удаления диоксида углерода), *Science* 356, 706-707 (2017).

Herburn, C.; Adlen, E.; Beddington, J.; Carter, E. A.; Fuss, S.; Mac Dowell, N.; Minx, J. C.; Smith, P.; Williams, C. K.: The technological and economic prospects for CO₂ utilization and removal (Технологические и экономические перспективы использования и удаления CO₂), *Nature*, 575 (7781), 87–97 (2019).

Gutierrez J.M. и др.: *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. (Изменение климата - 2021: Физическая научная основа.)* Межправительственная группа экспертов по изменению климата (МГЭИК): Шестой оценочный доклад (ДОб), 9 августа 2021 г. (www.ipcc.ch/assessment-report/ar6).

Mac Dowell, N.; Fennell, P. S.; Shah, N.; Maitland, G. C. The role of CO₂ capture and utilization in mitigating climate change (Роль улавливания и использования CO₂ в смягчении последствий изменения климата). *Nat. Climate Change*, 7 (4), 243-249 (2017).

Process Technology and Operator Academy, Endothermic vs. Exothermic Reactors (Академия технологических процессов и операторов, эндотермические и экзотермические реакторы) (2015) (www.processtechacademy.com).

Ranjbar, A.; Aghamiri, S.F. Irankhah, A.: Effect of MgAl₂O₄ catalyst support synthesis method on the catalytic activity of nickel nano catalyst in reverse water gas shift reaction (Влияние метода синтеза носителя катализатора MgAl₂O₄ на каталитическую активность никелевого нанокатализатора в реакции обратной конверсии водяного газа), *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 16, 3 (2019).

Rahimpour, M.R., Dehnavi, M.R., Allahgholipour, F., Iranshahi, D., Jokar, S.M.: Assessment and comparison of different catalytic coupling exothermic and endothermic

reactions: a review (Оценка и сравнение различных экзотермических и эндотермических реакций каталитического соединения: обзор), *Applied Energy*, 99, 496-512 (2012).

Rohde, R., *Global Temperature Report for 2020* (Отчет о глобальной температуре за 2020 год), Berkeley Earth (2021).

Schuetzle, D.: *Historical and predicted global climate changes and some potential accelerated climate moderation approaches* (Исторические и прогнозируемые глобальные изменения климата и некоторые потенциальные подходы к ускоренному смягчению климата), Глобальный саммит по борьбе с изменением климата, Сан-Франциско, Калифорния (San Francisco, CA), 1-42 (2020) (www.researchgate.net).

Shukla, P.R. и др.: *Climate Change and Land: an IPCC special report on climate change, desertification, land degradation, sustainable land management, food security, and greenhouse gas fluxes in terrestrial ecosystems* (Изменение климата и земля: специальный доклад МГЭИК об изменении климата, опустынивании, деградации земель, устойчивом управлении земельными ресурсами, продовольственной безопасности и потоках парниковых газов в наземных экосистемах.), 2019 Межправительственная группа экспертов по изменению климата (2019) (www.ipcc.ch).

Spector, N .A., B.F. Dodge, *Removal of carbon dioxide from atmospheric air* (Удаление диоксида углерода из атмосферного воздуха),

Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 42,827-48 (1946)

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Каталитический реактор для производства сингаза из смесей водорода и диоксида углерода с получением сингаза, содержащий:
 - a. впускное сопло;
 - b. наружную оболочку из металла толщиной от $\frac{1}{4}$ дюйма (0,64 см) до 10 дюймов (25,4 см);
 - c. огнеупорный слой, имеющий толщину от 6 до 18 дюймов (15,24 - 45,72 см), причем огнеупорный слой содержит изолирующий материал;
 - d. внутренний кожух, изготовленный по меньшей мере из одного высокотемпературного сплава, причем указанный высокотемпературный сплав содержит никель и хром, где никель составляет от 29 вес. % до 75 вес. % сплава, а хром составляет от 13 вес. % до 32 вес. % сплава;
 - e. слой катализатора, выполненный с возможностью конверсии смесей диоксида углерода и водорода в монооксид углерода и водяной пар;
 - f. один или более резистивных электрических нагревательных элементов;
 - g. и выпускное сопло.

2. Каталитический реактор по п. 1, в котором обшивка из высокотемпературного сплава проникает в наружную оболочку, и обшивка вмещает один из резистивных электрических нагревательных элементов.

3. Каталитический реактор по п. 2, в котором высокотемпературный сплав содержит никель и хром, причем никель составляет от 29 вес. % до 75 вес. % сплава, а хром составляет от 13 вес. % до 32 вес. % сплава.

4. Каталитический реактор по п. 3, в котором имеется множество секций катализатора, разделенных по меньшей мере одной обшивкой из высокотемпературного сплава, и при этом количество секций катализатора составляет от 2 до 100.

5. Каталитический реактор по п. 3, в котором через один слой катализатора в горизонтальном направлении проходят резистивные электрические нагревательные элементы.
6. Каталитический реактор по п. 3, в котором через один слой катализатора в вертикальном направлении проходят резистивные электрические нагревательные элементы.
7. Каталитический реактор по п. 1, в котором огнеупорный слой содержит один или более слоев оксида алюминия, алюмината кальция, алюмината магния, карбида кремния или нитрида кремния.
8. Каталитический реактор по п. 1, в котором поверхность внутреннего кожуха была обработана путем пассивации для снижения ее химического потенциала в отношении зеленой гнили и металлического пыления.
9. Каталитический реактор по п. 7, в котором пассивирующий слой содержит оксид металла, выбранный из группы, содержащей оксид железа, или оксид никеля, или оксид хрома, или оксид кобальта, или оксид молибдена, или оксид вольфрама, или оксид меди, или оксид ниобия, или оксид кальция, или оксид магния, или оксид алюминия, или оксид титана.
10. Каталитический реактор по п. 3, в котором множество обшивок, вмещающих резистивные электрические нагревательные элементы, проникают в наружную оболочку по ее периметру в каждой нагревательной секции, заканчиваясь в центре реактора, Количество нагревательных элементов на секцию может варьироваться от 2 до 10.
11. Каталитический реактор для производства сингаза из смесей водорода и диоксида углерода с получением сингаза, содержащий:
 - h. впускное сопло;

- i. наружную оболочку из металла толщиной от ¼ дюйма (0,64 см) до 10 дюймов (25,4 см);
 - j. огнеупорный слой, имеющий толщину от 6 до 18 дюймов (15,24-45,72 см), причем огнеупорный слой содержит изолирующий материал;
 - k. внутренний кожух, изготовленный по меньшей мере из одного высокотемпературного сплава, причем указанный высокотемпературный сплав содержит никель и хром, причем никель составляет от 29 вес. % до 75 вес. % сплава, а хром составляет от 13 вес. % до 32 вес. % сплава;
 - l. слой катализатора, выполненный с возможностью конверсии смесей диоксида углерода и водорода в монооксид углерода и водяной пар;
 - m. одну или более горелок для сжигания топлива;
 - n. и выпускное сопло.
12. Способ производства сингаза, включающий:
- a. использование низкоуглеродной электроэнергии для получения водорода путем электролиза;
 - b. взаимодействие потока, содержащего водород и диоксид углерода, в каталитическом реакторе, содержащем:
 - i. впускное сопло;
 - ii. наружную оболочку из металла толщиной от ¼ дюйма (0,64 см) до 10 дюймов (25,4 см);
 - iii. огнеупорный слой, имеющий толщину от 6 до 18 дюймов (15,24-45,72 см), причем огнеупорный слой содержит изолирующий материал;
 - iv. внутренний кожух, изготовленный по меньшей мере из одного высокотемпературного сплава, причем указанный высокотемпературный сплав содержит никель и хром, где никель составляет от 29 вес. % до 75 вес. % сплава, а хром составляет от 13 вес. % до 32 вес. % сплава;
 - v. слой катализатора, выполненный с возможностью конверсии смесей диоксида углерода и водорода в монооксид углерода и водяной пар;
 - vi. один или более резистивных электрических нагревательных элементов;

vii. и выпускное сопло;

с. причем каталитический реактор работает при температуре от 1250 °F (676,67 °C) до 1750°F (954,44 °C) и давлении от 0 до 500 фунтов на квадратный дюйм изб. (3447 кПа); и конверсия диоксида углерода составляет более 75 % за проход при селективности по СО, превышающей 98 %, и обеспечивает поток продукта при обратной конверсии водяного газа, содержащего оксид углерода.

13. Способ производства сингаза, включающий:

а. использование низкоуглеродной электроэнергии для получения водорода путем электролиза;

б. взаимодействие потока, содержащего водород и диоксид углерода, в каталитическом реакторе, содержащем:

i. впускное сопло;

ii. наружную оболочку из металла толщиной от ¼ дюйма (0,64 см) до 10 дюймов (25,4 см);

iii. огнеупорный слой, имеющий толщину от 6 до 18 дюймов (15,24-45,72 см), причем огнеупорный слой содержит изолирующий материал;

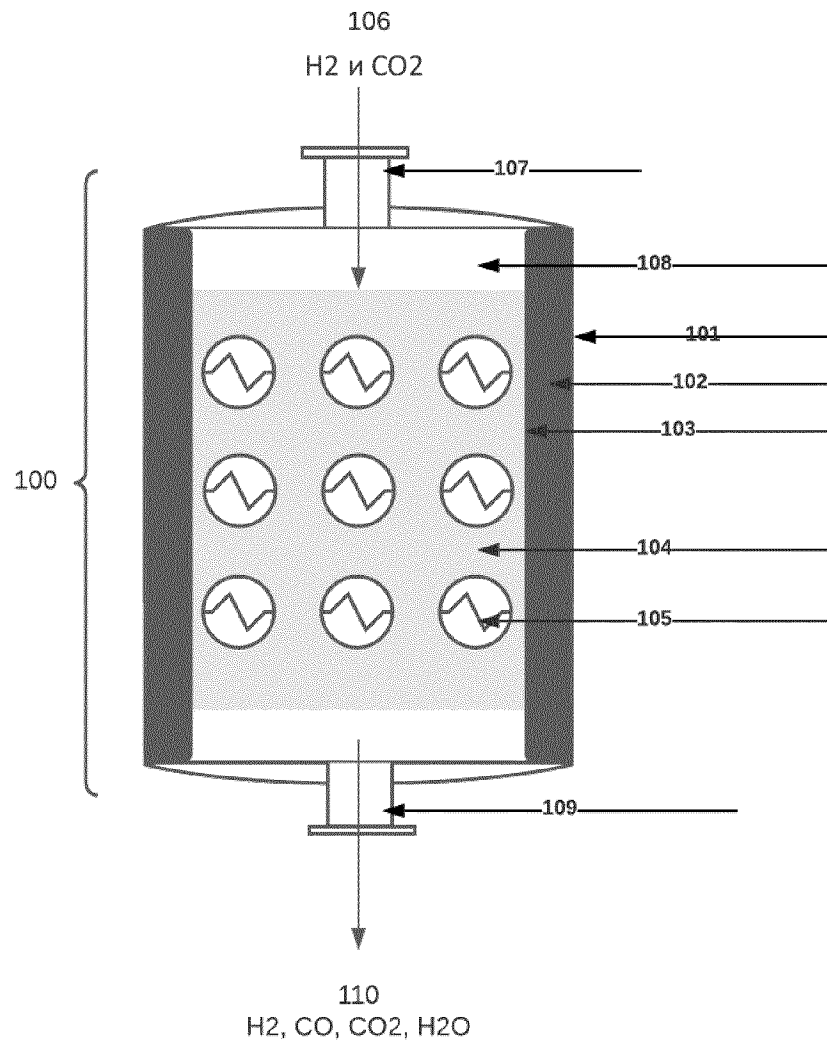
iv. внутренний кожух, изготовленный из оксида алюминия;

v. слой катализатора, выполненный с возможностью конверсии смесей диоксида углерода и водорода в монооксид углерода и водяной пар;

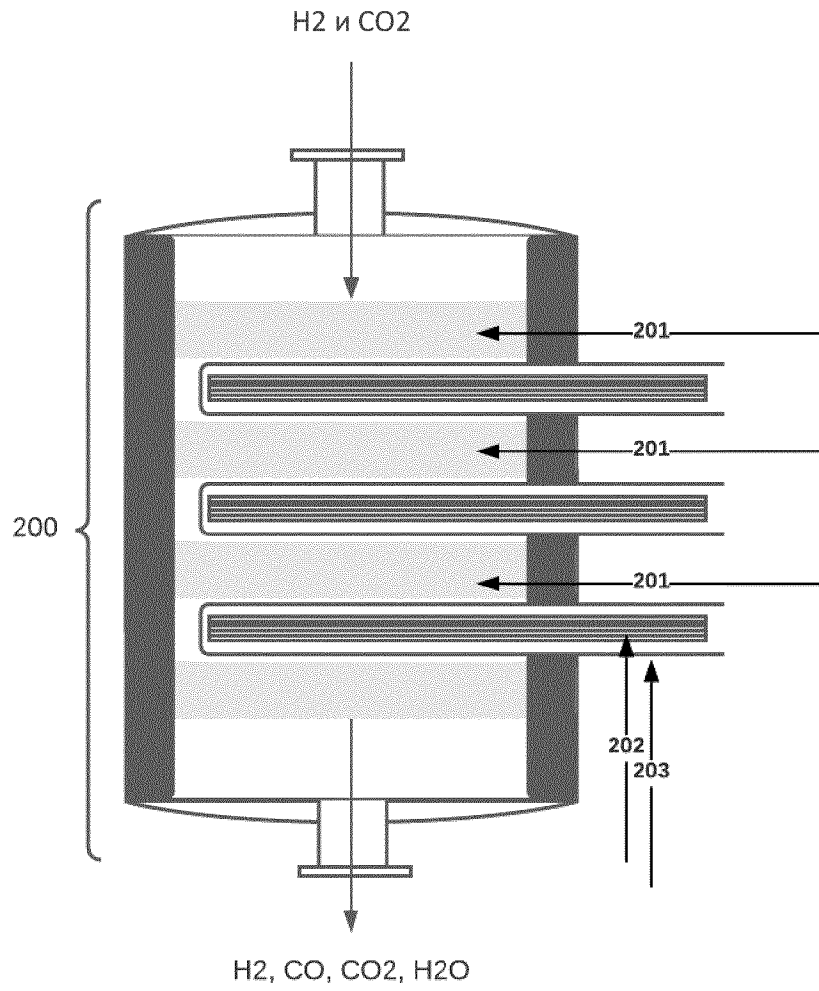
vi. и выпускное сопло;

с. причем каталитический реактор работает при температуре от 1250 °F (676,67 °C) до 1750°F (954,44 °C) и давлении от 0 до 500 фунтов на квадратный дюйм изб. (3447 кПа); и конверсия диоксида углерода составляет более 75 % за проход при селективности по СО, превышающей 98 %, и обеспечивает поток продукта при обратной конверсии водяного газа, содержащего монооксид углерода.

Фиг. 1 – Усовершенствованный каталитический реактор



Фиг. 2 – Вариант осуществления усовершенствованного каталитического реактора



Фиг. 3 – Вариант осуществления усовершенствованного каталитического реактора

