



УКРАЇНА

(19) UA (11) 17531 (13) U  
(51) МПК  
C01B 3/32 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ВОДНЮ

1

(21) u200608026

(22) 17.07.2006

(24) 15.09.2006

(46) 15.09.2006, Бюл. № 9, 2006 р.

(72) Глікін Марат Аронович, Тарасов Вадим Юрійович, Глікіна Ірина Маратівна

(73) Глікін Марат Аронович, Тарасов Вадим Юрійович, Глікіна Ірина Маратівна

(57) Спосіб одержання водню, що включає піроліз вуглеводневої сировини та окислення вуглецю, який утворюють при підтримуванні температури в

2

зоні окислення вуглецю на 150-300°C вище ніж в зоні піролізу в розплаві високотемпературного теплоносія при підвищеній температурі та тиску 1,0-4,0МПа, який **відрізняється** тим, що піроліз природного газу здійснюють за рахунок теплової енергії, яка безперервно надходить із зони окислення двозонного реактора з циркулюючим між зонами розплавом хлориду натрію при температурі 1000-1300°C з кількістю вуглецю в розплаві від 1- до 10% мас. та висотою шару теплоносія не менше 5см.

Запропонована корисна модель належить до способів хімічного перетворення природного газу у водневомісний газ, з використанням рідкого високотемпературного теплоносія та може використовуватися в хімічній та суміжних галузях промисловості.

Відомий спосіб одержання водню шляхом каталітичного багатоступінчастого розкладання природного газу водяною парою, який включає очищення сировини від сірки, риформінг, конверсію оксиду вуглецю, блок короткоциклової адсорбції (КЦА), рекуперацію тепла. Процес ведуть при співвідношенні водяної пари до природного газу від 3 до 5 відповідно, температура 800-900°C, тиск 1,0-4,0МПа. Кількість двоокису вуглецю, що утворюється, складає від 0,35 до 0,42м<sup>3</sup> на 1м<sup>3</sup> одержаного водню, [ж. Нефтегазовые технологии №2, 2001г., с. 124-126].

Недоліком відомого способу є багатостадійність одержання водню та великі енергетичні витрати на виробництво одиниці продукції.

Найбільш близьким технічним рішенням є періодичний процес одержання водню у не менш ніж дві стадії, на першій стадії здійснюють піроліз вуглеводневої сировини у ванні з розплавом заліза при температурі 1350-1500°C під тиском від 1,0 до 4,0МПа. На другій стадії відбувається окислення киснем розчиненого у розплаві заліза вуглецю при різниці температур між стадіями 150-300°C. Тривалість процесу 2-6 хвилин. [Патент США №6254652, C10J 3/57, заявл. 25.11.96р., опубл. 03.07.01р., прототип].

Недоліком відомого способу є те, що відомий процес піролізу та окислення вуглецю здійснюють

періодично в одному реакторі. При переході від однієї стадії до іншої утворення некондиційних продуктів стає неминучим і, як наслідок, збільшується питома витрата сировини. Так, після стадії піролізу в реакційній зоні в розплаві і в газовій фазі над ним буде певна кількість водню, що виключає можливість безпосередньої подачі в реактор газу, який містить кисень, для запобігання створення вибухонебезпечної газової суміші при температурі більш високій, ніж температура самозапалення. Обов'язковою стадією є продувка системи інертним газом (азотом), а це супроводжується додатковим зниженням температури теплоносія та зростом енерговитрат. Тільки після продувки інертним газом можна подавати в реактор газ, який містить кисень, та підняти його температуру до величини, яка передувє піролізу природного газу. Але перед подачею на піроліз вуглеводневої сировини необхідно видалити кисень із розплаву та газової фази над ним для запобігання вибуху. Для цього необхідно знову подавати в реактор інертний газ і тільки після продувки можна повернутися до стадії піролізу. До того ж вихідний потік газів піролізу буде містити інертний газ. Все це знижує техніко-економічні показники технології. Отже, за відомою технологією неможливо забезпечити 100% перетворення сировини в товарний продукт у зв'язку з великими втратами сировини. Крім того, проведення процесу одержання водню в розплаві заліза потребує обмеження концентрації вуглецю на рівні 1-3%мас. Це пов'язано з можливим утворенням оксидів заліза; або твердих розчинів (карбідів і т.п.) з підвищеною температурою плавлення. Наявність оксидів заліза, при проведенні процесу пі-

(13) U  
17531  
(11)  
UA  
(19)

ролізу, приведе до утворення в продуктах реакції небажаних оксидів вуглецю та води, що приведе до нерациональної витрати сировини. Ще одним недоліком є проведення процесу при співвідношенні водню до вуглецю менше 4, що приводить до значного утворення вуглецю у розплаві та потребує збільшення часу і температури окислення понад заявлених значень, або збільшення числа стадій процесу.

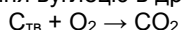
В основу корисної моделі поставлена задача створення такого способу одержання водню, в якому завдяки проведенню безперервного процесу піролізу природного газу з великою (більше 90%) кількістю метану та використанню двохзонного реактора з циркулюючим між зонами розплавом хлориду натрію, при певній температурі, кількості вуглецю та висоті шару теплоносія, увесь зв'язаний водень перетворюється в молекулярний, що дає можливість практично 100% перетворення сировини в товарний продукт - водень, при цьому спрощується процес та поліпшуються його техніко-економічні показники.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання водню шляхом піролізу вуглеводневої сировини та окислення вуглецю, який утворився, при підтримуванні температури в зоні окислення вуглецю на 150-300°C вище, ніж в зоні піролізу в розплаві високотемпературного теплоносія при підвищеній температурі та тиску 1,0-4,0 МПа, згідно з корисною моделлю, піроліз природного газу здійснюють за рахунок теплової енергії яка безперервно надходить із зони окислення двохзонного реактора з циркулюючим між зонами розплавом хлориду натрію при температурі 1000-1300°C з кількістю вуглецю в розплаві від 1 до 10% мас. та висотою шару теплоносія не менше 5см.

Відмінною особливістю запропонованого способу одержання водню є проведення безперервного процесу в двохзонному реакторі з циркулюючим між зонами в якості теплоносія розплавом хлориду натрію (NaCl) з температурою 1000-1300°C, який забезпечує підвід енергії для реакції піролізу. Використання в якості теплоносія хлориду натрію обумовлено тим, що він не взаємодіє з сировиною та продуктами реакції, і це забезпечує його тривалий термін служби. В прототипі, в якості теплоносія, використовують метал, зокрема залізо, що не виключає утворення карбідів та оксидів металів. Це збільшує витрати сировини та енергії. Використання хлориду натрію виключає утворення карбідів та оксидів металів. Циркуляція розплаву між зонами через гідрозатвор виключає попадання газоподібних сполук, які містять кисень, в зону піролізу. Суттєвим для технології є розширення діапазону кількості вуглецю в розплаві до 10% мас. Підвищення кількості вуглецю в зоні піролізу і окислення приводить до росту швидкості реакції піролізу, завдяки каталітичним якостям вуглецю в реакції:



А також до збільшення швидкості реакції окислення вуглецю в другій зоні за реакцією:



пропорційно зростанню концентрації вуглецю. Підвищення кількості вуглецю стало можливим

завдяки тому, що він знаходиться в розплаві хлориду натрію в диспергованому стані. Верхнє обмеження по концентрації вуглецю пов'язано з його частковим виносом газовою фазою. В прототипі концентрація вуглецю лімітується областю утворення твердого розчину залізовуглецевистих сполук і обмежена 1-3% мас. при температурі 1350-1500°C. Висота шару теплоносія в запропонованому процесі обмежена знизу величиною 5см для забезпечення ефективного тепло-масообміну. Верхня межа висоти необмежена і залежить від умов проведення процесу та конструкції реактора.

Запропонований спосіб здійснюють таким чином.

На фігурі наведена принципова схема установи одержання водню, на якій показані:

1 - двохзонний реактор (I - зона піролізу, II - зона окислення); 2 - електрична піч; 3, 7 - кварцові трубки; 4 - компресор; 5 - термopара з потенціометром "ЄПД-120"; 6 - ротаметр; 8 - холодильник; 9 - склянка Дрекслера; 10 - посудина Маріотта; 11 - балон з повітрям.

У двохзонний реактор 1 завантажують хлорид натрію і поміщають в електричну піч 2. Реактор нагрівають до заданої температури, при цьому хлорид натрію переходить із твердого стану в рідкий. Розплав теплоносія циркулює між зонами реактора 1, розділяючи реактор за газовою фазою на дві зони. В першу зону реактора, зону піролізу, в розплав по кварцовій трубці 3 компресором 4 подають природний газ. Температуру теплоносія в реакторі вимірюють платинородієвою термopарою та контролюють по показникам потенціометра "ЄПД-120" 5. Кількість сировини, яку подають, вимірюється та контролюється по показникам ротаметра 6. Продукти піролізу відводять із реактора трубкою 7, при цьому вони проходять через холодильник 8, склянку Дрекслера 9 і збираються в посудині Маріотта 10. Газ із посудини Маріотта аналізують на хроматографі "Цвіт-500". За кількістю природного газу, що прореагував, визначають кількість вуглецю в розплаві.

Одночасно в другу зону реактора 1, зону окислення, з балона 11 через ротаметр 6 подають повітря. При цьому вуглець, який утворився в зоні піролізу, та знаходиться в розплаві в диспергованому стані, окислюється киснем повітря до оксидів вуглецю. Енергія, яка утворилася при окисленні, сприймається розплавом та переноситься в зону піролізу. Одержані продукти окислення аналізують на хроматографі та викидають в повітря.

Запропонований спосіб одержання водню пояснюється прикладами.

Приклад 1 (порівняльний)

Стадія 1. Стадія піролізу збагаченої воднем сировини. Вуглеводневу сировину подають через розподільну трубку в розплав заліза. При температурі 1500°C відбувається піроліз і температура розплаву знижується до 1400°C. Одержаний водень охолоджують і відправляють на склад.

Стадія 2. Стадія піролізу вуглеводневої сировини для збагачення розплаву вуглецем.

В якості сировини використовують смоли, інші вуглеводні і вугілля зі співвідношенням водню до вуглецю, рівному від 0,1 до 1. При температурі

1400°C відбувається піроліз, температура розплаву знижується до 1350°C. Кількість вуглецю в розплаві збільшується до 3% мас. Одержаний газ піролізу охолоджують до 275°C та повертають частку на стадію 1.

Стадія 3. Окислення вуглецю.

В ванну з розплавом подають окислювач (кисневмісний газ). Температура розплаву при окисненні вуглецю збільшується з 1350°C до 1500°C. Кількість вуглецю в розплаві зменшується до 1% мас. Основним компонентом димового газу є монооксид вуглецю. На цьому цикл закінчується і стадії 1-3 повторюються. Результати дослідів наведені в таблиці.

Приклади 2-11.

В двохзонний реактор, який являє собою кварцову посудину діаметром 32мм і висотою 120мм, завантажують 60г хлориду натрію і вміщують в електричну піч. Реактор нагрівають до температури 1000-1300°C. В першу зону реактора, в розплав, по кварцовій трубці на глибину 5см подають природний газ (приклади 2-11). Газ барботує через шар розплаву хлориду натрію, і при цьому він нагрівається до температури теплоносія, вуглеводні піролізуються. Продукти піролізу відводять та аналізують.

Розплав, який містить вуглець, із зони піролізу перетікає в зону окислення, сюди ж подають повітря з витратою від 8 до 46л за годину. При цьому утворюються оксиди вуглецю. Енергія, яка утворилася при окисненні вуглецю, забезпечує більш високу, на 150-300°C, температуру в цій зоні, яка і переноситься циркулюючим розплавом в зону піролізу. Результати досліджень наведені в таблиці.

Як видно із прикладів (приклади 3, 4, 8-11) в

запропонованому способі на стадії піролізу забезпечується 100% перетворення сировини в цільовий продукт - водень. Зниження температури та кількості вуглецю в розплаві (приклад 2), і збільшення витрати сировини (приклади 5-7) приводять до часткового перетворення природного газу в водень та вуглець. На стадії окислення вуглецю при температурі 1000°C в продуктах реакції присутні монооксид та двооксид вуглецю. Збільшення температури та кількості вуглецю в розплаві приводять до повного перетворення кисню в монооксид вуглецю (приклад 11).

Запропонований спосіб дозволяє одержувати водень в більш широкому діапазоні вмісту вуглецю в розплаві, як в зоні піролізу, так і в зоні окислення. Відомо, що вуглець є каталізатором процесу піролізу природного газу, що забезпечує більш високе питоме збирання продукту з одиниці об'єму реактора в одиницю часу, тобто збільшення ефективності технології.

Використання в якості теплоносія розплаву хлориду натрію дозволяє знизити температурний інтервал процесу. Безперервність процесу в різних зонах реактора забезпечує більш високі техніко-економічні показники за рахунок виключення створення некондиційних продуктів, а також вибухонебезпечності технології одержання водню. Вуглець, який утворюється при піролізі, виділяє при окисненні достатню кількість енергії для забезпечення протікання стадії піролізу.

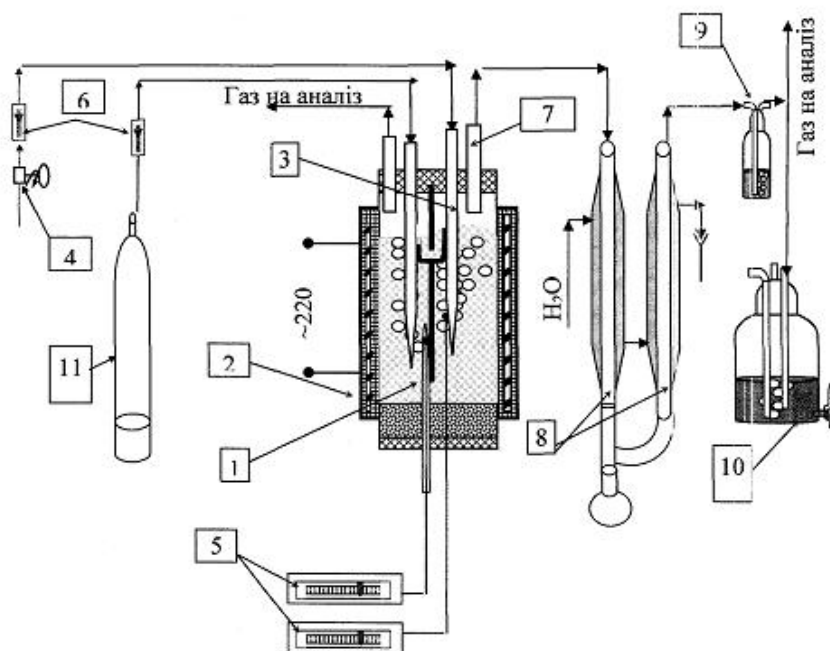
На підставі вищесказаного можна зробити висновок, що істотні ознаки, заявлені в формулі корисної моделі, достатні для одержання технічного результату і використання в промисловості.

Таблиця

Приклад	Режим	Процес	Температура, °С	Тиск, МПа	Сировина				Витрати, л/год	С, %м.ас.	Склад продуктів реакції, % мол.						Ступінь перетворення ПГ, %	
					C H	Склад (%мол)					H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>		
						C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	Прото-тип періодичний	стадія 1, піроліз	Зниження від 1500 до 1400	1,0-4,0	≈4	-	0	-	-	-	99-100	-	-	-	-	-	-	
		стадія 2, введення додаткового вуглецю	Зниження від 1400 до 1350	1,0-4,0	1-4	-	0	-	-	-	1-3	70-90	-	-	-	-	-	-
		стадія 3 окислення вуглецю	Підвищення від 1350 до 1500	1,0-4,0	0	-	0-40	-	-	-	1-3	-	-	-	-	99-100	-	-
	Безперервний		Піроліз															
2		1000	0,1	3,9	98,9	0	1,1	4,7	1	87,1	12,0	0	0,6	0	0	0	77,9	
3		1000	0,1	3,9	99,0	0	1,0	4,7	5	99,5	0	0	0,5	0	0	0	100	
4		1000	0,1	3,9	98,9	0	1,1	4,7	10	99,4	0	0	0,6	0	0	0	100	
5		1000	0,1	3,9	99,0	0	1,0	34,9	1	61,6	38,0	0	0,7	0	0	0	44,8	
6		1000	0,1	3,9	99,0	0	1,0	34,9	5	72,1	27,0	0	0,6	0	0	0	56,8	
7		1000	0,1	3,9	99,0	0	1,0	34,9	10	74,5	25,0	0	0,6	0	0	0	59,8	
8		1150	0,1	3,9	98,9	0	1,1	34,9	10	99,4	0	0	0,6	0	0	0	100	
9		1300	0,1	3,9	99,0	0	1,0	34,9	10	99,5	0	0	0,5	0	0	0	100	
10		1300	1,0	3,9	99,0	0	1,0	4,7	10	99,4	0	0	0,6	0	0	0	100	
11		1300	4,0	3,9	98,9	0	1,1	4,7	10	99,5	0	0	0,5	0	0	0	100	

Продовження таблиці

Приклад	Склад окислювача (% <sub>мол</sub> )		Витрати, л/год	Склад продуктів окислення, % <sub>мол</sub>				Ступінь перетворення кисню, %
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	
	19	20	21	22	23	24	25	26
1	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-
Окислення								
2	21,0	79,0	8	2,6	78,0	2,0	17,4	87,6
3	21,0	79,0	8	2,6	79,0	0	18,4	87,6
4	21,0	79,0	8	2,6	79,0	0	18,4	87,6
5	21,0	79,0	8	0,9	73,2	12,4	13,5	95,7
6	21,0	79,0	8	0	65,8	33,0	1,2	100
7	21,0	79,0	46	6,3	79,0	0	14,7	70,0
8	21,0	79,0	46	5,0	77,6	2,8	14,6	76,2
9	21,0	79,0	46	3,3	74,3	9,9	12,5	84,3
10	21,0	79,0	46	0	65,8	33,0	1,2	100
11	21,0	79,0	46	0	65,3	34,7	0	100



Фіг.