

Данное изобретение связано со способом конверсии углеводородов до экологически приемлемого продукта, в частности углерода, более конкретно углерода, содержащего углеродные нановолокна (УНВ), иначе известные как волокнистый углерод или фибриллы углерода.

Выделения  $\text{CO}_2$  в атмосферу, вызываемые сжиганием углеводородов, например природного газа, за последние годы стало острой проблемой, связанной с окружающей средой. Таким образом, большие средства были направлены на разработку способов и устройств для преобразования энергии углеводородов, например природного газа, при которых выделения  $\text{CO}_2$  в атмосферу могут быть исключены или по меньшей мере значительно уменьшены.

При извлечении углеводорода из подземных месторождений часто бывает, что желательным продуктом являются жидкие углеводороды, а газообразные углеводороды, в частности углеводороды  $\text{C}_{1-3}$  и особенно метан, выделяются в нежелательно больших количествах. Одним из решений было возвращать эти газы в подземное месторождение, однако это дорого. Другим решением было просто сжигать нежелательные газы: однако это производит диоксид углерода, который нежелателен с точки зрения окружающей среды.

Преобразование энергии углеводородов обычно включает сжигание с образованием воды и  $\text{CO}_2$ . Выделение  $\text{CO}_2$  можно уменьшить путем разделения выделившихся газов на фракцию, богатую  $\text{CO}_2$ , которую утилизируют, например, с помощью инъекции в нефтяное месторождение, и на фракцию, содержащую мало  $\text{CO}_2$ , которую выпускают в атмосферу. Необходимое оборудование является громоздким и дорогим, и оно обычно применимо только для больших предприятий.

Давно известно, что взаимодействие углеводородного газа и металлических поверхностей может привести к дегидрогенизации и к росту углеродных «усов» на поверхности металла. Позже было обнаружено, что такие углеродные усы, которые представляют собой волокна углерода, имеющие диаметр примерно от 3 до 100 нм и длину примерно от 0,1 до 1000 мкм, обладают интересными и потенциально полезными свойствами, например способностью играть роль резервуаров для хранения водорода (см., например, Chambers et al. в J. Phys. Chem., В 102: 4253-4256 (1998) и Fan et al. в Carbon 37: 1649-1652 (1999)).

Однако такое превращение углеводорода в водород и углерод является эндотермическим и не было предложено в качестве способа утилизации углеводородов или способа получения энергии.

Авторы в настоящее время установили, что при использовании такой реакции дегидрогенизации углеводородный газ можно превратить в представляющий коммерческую ценность и легко транспортируемый продукт, а именно углерод, без сколько-нибудь значительного образования выделений  $\text{CO}_2$ .

Таким образом, с точки зрения одного аспекта в данном изобретении предложен способ превращения в углерод газообразных углеводородов, извлеченных из природного месторождения углеводородов, включающий

- контакт указанного газообразного углеводорода при повышенной температуре в реакторе с катализатором, способным превращать указанный углеводород в углерод и водород;
- отделение полученного водорода от непрореагировавшего углеводорода;
- сжигание указанного водорода с получением энергии и
- использование полученной энергии для подогрева указанного реактора или поступающего в него потока газообразного углеводорода либо для нагревания или обеспечения энергией аппарата, потребляющего тепло или энергию.

С точки зрения другого аспекта в данном изобретении предложен аппарат для превращения газообразного углеводорода в углерод, причем указанный аппарат включает в себя

- реакционный сосуд, имеющий отверстие для входа газа и отверстие для выхода газа;
- сепаратор для удаления водорода из углеводорода и содержащего водород газа;
- газопровод от указанного отверстия для выхода газа к указанному сепаратору;
- камеру сгорания для сжигания водорода из указанного сепаратора для получения энергии и
- установку для переноса энергии, предназначенную для переноса энергии от указанной камеры сгорания к указанному реакционному сосуду (например, путем нагревания непосредственно реакционного сосуда или путем нагревания потока газа, направленного к указанному входному отверстию) или к другому аппарату, потребляющему тепло или энергию.

Этот другой аппарат, потребляющий тепло или энергию, может быть любым аппаратом, для которого необходимо такое снабжение, например, электрическим генератором или аппаратом для нагревания воздуха или воды, например системой центрального отопления.

Когда водород отделяют от непрореагировавшего углеводородного газа, так чтобы продукт его сгорания, по существу, не содержал диоксида углерода, разделение может быть только частичным, что приводит к снижению, а не к полному исключению выделения  $\text{CO}_2$ .

Отделенный водород обычно содержит не более 30 мол.% углеводорода, особенно не более 10 мол.%, в частности не более 5 мол.%, еще лучше не более 1 мол.%.

Этот отделенный водород, по меньшей мере частично, предпочтительно сжигают с получением тепла для реактора. Этот процесс может быть прямым или непрямым или же и тем, и другим; например, полученный при сжигании пар используют в теплообменнике и/или для того, чтобы приводить в движе-

ние электрогенератор, полученную от которого энергию можно использовать для нагрева реактора или поступающего в него газа. Водород обычно сжигают в двигателе внутреннего сгорания, однако подразумевается, что термин «сжигание» охватывает и превращение в воду с использованием каталитического конвертера.

Газообразный углеводород, используемый в способе по данному изобретению, предпочтительно берут непосредственно из углеводородной скважины, возможно, после перекачивания по трубопроводу, но предпочтительно в устье скважины. Альтернативно, однако перед использованием он может быть расфасован, например, в контейнеры.

Катализатор, используемый в способе по данному изобретению, обычно является металлом, как описано в статьях De Jong et al. в Catal. Rev. Sci. Eng. 42: 481-510 (2000) или Rodriguez et al. в J. Mater. Res. 8: 3233-3250 (1993), содержание которых включено сюда путем ссылок. Таким образом, металлический катализатор, используемый согласно данному изобретению, предпочтительно выбирают из металлов групп с 5 по 10, например никеля, железа, кобальта, ванадия, молибдена, хрома и рутения и их сплавов, например сплавов Fe/Ni, Cu/Ni и т.д. Также можно использовать лантаноиды. В общем, требования, по-видимому, сводятся к тому, чтобы металл был способен образовывать карбиды, которые являются нестабильными при температурах, используемых в процессе получения углерода. Благородные металлы, такие как Pt, Au и Ag, также могут быть нанесены на такие металлы или сплавы. Особенно предпочтительными переходными металлами катализатора являются никель, железо или кобальт либо смесь двух или трех из них, например Ni/Fe. Особенно предпочтительным содержанием переходного металла в металле катализатора является по меньшей мере 50 мас.%, никеля, например 70% Ni/30% Fe или 100% Ni.

Катализатор также может включать в себя промотор, например структурный промотор, такой как алюминий.

Более предпочтительно используемый катализатор представляет собой пористый металлический катализатор, включающий переходный металл или его сплав, например, как описано в PCT/GB03/002221, копия которого введена в описание и содержание которого включено путем ссылки.

Под пористыми подразумеваются металлы с высокой площадью поверхности, обычно металлы Ренея, которые получают путем выщелачивания одного из металлов из металлического сплава. Специалисту легко понять, что термин «пористый» не применим в данном контексте к решеткам или сеткам, сформированным из твердых, т.е. непористых, металлов. Для состоящих из частиц пористых металлических катализаторов площадь поверхности (например, определенная с помощью адсорбции газа) обычно составляет по меньшей мере 20 м<sup>2</sup>/г, более предпочтительно по меньшей мере 40 м<sup>2</sup>/г, особенно по меньшей мере 50 м<sup>2</sup>/г, например до 200 м<sup>2</sup>/г, например 50-100 м<sup>2</sup>/г. Размер частиц на максимуме кривой распределения, до того как начинается образование углерода, обычно составляет от 1 до 300 мкм, предпочтительно от 5 до 100 мкм, особенно от 10 до 80 мкм, еще лучше от 20 до 40 мкм. Кроме того, термин «пористый» относится к металлическому катализатору, а не к какой-либо подложке катализатора, т.е. катализатор из сплошного металла, нанесенного на пористую подложку, например на диоксид кремния или оксид алюминия, не является пористым металлическим катализатором.

Особенно предпочтительно металлический катализатор получают путем полного или частичного удаления одного металлического элемента из сплава, например путем удаления алюминия из сплава алюминия с переходным металлом. Такие сплавы или интерметаллиды алюминий-переходный металл, из которых алюминий был удален, можно приобрести, например, под торговой маркой Amperkat® у H.C. Starck GmbH & Co AG, Goslar, Германия или может быть получен из алюминиевых сплавов путем выщелачивания кислотой, например азотной кислотой. Примеры катализаторов Amperkat®, которые можно приобрести у H.C. Starck, включают Amperkat SK-NiFe 6816, SK-Ni 3704, SK-Ni 5544 и SK-Ni 5546, которые содержат, соответственно,

4-7 мас.% Al:62-67 мас.% Ni:26-30 мас.% Fe;

4-7 мас.% Al:93-96 мас.% Ni:<1,0 мас.% Fe;

5-9 мас.% Al:90-95 мас.% Ni:<0,6 мас.% Fe и

5-9 мас.% Al:90-95 мас.% Ni:<0,6 мас.% Fe.

Эти катализаторы Amperkat имеют размеры частиц примерно 80 мкм (т.е. 80-90% ниже 80 мкм), концентрацию твердого вещества примерно 20-50% и кажущуюся плотность, определенную с помощью водной суспензии катализатора, примерно от 1300 до 1800 кг/м<sup>3</sup>. Предпочтительно использовать SK-Ni 5546.

Катализатор предпочтительно состоит из частиц, обычно имеющих размеры, как описано выше, или от 10 нм до 100 мкм, предпочтительно от 50 до 1000 нм, особенно от 80 до 200 нм.

Авторы предлагают также улучшить экономику производства углерода путем использования пористого железного катализатора, т.е. губчатого железа (непосредственно восстановленного железа). Губчатое железо имеет то основное преимущество, что оно является недорогим, таким образом предлагая дешевую альтернативу ранее используемым катализаторам из переходных металлов. Кроме того, в нем отсутствуют элементы, которые обычно присутствуют в железных отходах, такие как медь, цинк, олово, хром, молибден и т.д. Оно имеет низкое содержание серы и фосфора.

Под губчатым железом подразумевают металлический продукт, полученный при восстановлении железной руды углеродом при температуре ниже температуры плавления железа (т.е. ниже 1538°C). Оно является пористым по природе и обычно используется в производстве стали.

В то время как губчатое железо предпочтительно используется в способе конверсии углеводородов согласно данному изобретению, его использование является новым и, следовательно, обеспечивает еще один аспект данного изобретения.

Так, с точки зрения еще одного аспекта в данном изобретении предложен способ получения волокнистого углерода, который включает контакт металлического катализатора с углеродсодержащим газом при повышенной температуре, характеризующийся тем, что указанный катализатор представляет собой губчатое железо.

Газ, применяемый в способе согласно данному изобретению, может быть любым содержащим углеводороды газом, например углеводородами C<sub>1-3</sub> (такие как, например, метан, этан, пропан, этилен, ацетилен и т.д.), нафтенами или ароматическими соединениями из естественного подземного источника углеводородов (например, нефтяной скважины). Предпочтительно этот газ представляет собой или включает в себя метан. Особенно предпочтительно используемый газ представляет собой содержащий углеводороды газ, отделенный от нефти, извлеченной из нефтяной скважины, возможно после обработки для удаления углеводородов, имеющих четыре или более атома углерода на молекулу, воды, азота и диоксида углерода, и предпочтительно обработанной с целью удаления каталитических ядов, например соединений серы и, возможно, галогенов. Можно использовать обычные способы для удаления ядов. Содержание метана в таком «природном» газе обычно находится в пределах от 80 до 95 мол. %.

В одном особенно предпочтительном выполнении газ включает метан и монооксид углерода, поскольку это снижает необходимый подвод энергии, так как реакция получения углерода с монооксидом углерода является менее эндотермической, чем с одним метаном. В частности, особенно предпочтительно, чтобы питающий газ включал метан и монооксид углерода в мольном соотношении от 1:99 до 99:1, более предпочтительно от 10:90 до 90:10. Таким образом, предпочтительно, чтобы газ включал метан и монооксид углерода в мольном соотношении от 1:99 до 99:1, и предпочтительно, чтобы этот газ вводили в реакционный сосуд по меньшей мере двумя потоками, и чтобы по меньшей мере один поток, по существу, не содержал монооксида углерода и находился при более высокой температуре, чем второй поток, содержащий монооксид углерода, например используя первый поток, содержащий монооксид углерода, при температуре 300°C или менее, а второй, содержащий метан поток при температуре 600°C или более, или используя единый поток газа при температуре 300°C или менее, например 200-290°C.

Также особенно предпочтительно, чтобы газ, подаваемый в реактор, содержал, по меньшей мере для части периода реакции, небольшое количество водорода, например от 1 до 20 мол.%, более предпочтительно от 2 до 10 мол.%. Это дает эффект снижения активности металла катализатора в отношении углерода (т.е. скорости поглощения углерода металлом) и служит для увеличения продолжительности производства углерода, повышения общего выхода и снижения массовой доли углеродного продукта, который находится в форме аморфного углерода. К газовому питанию, подаваемому в реактор, можно добавить водород или выходящий из реактора газ можно частично рециркулировать в реактор для обеспечения желаемого содержания водорода. Однако, в зависимости от конструкции реактора, водорода, получаемого при производстве углерода, может быть достаточно для обеспечения необходимого содержания водорода в слое углерод/катализатор.

Использование водорода в качестве компонента питающего газа является, как указано выше, предпочтительным. Однако необходимость подачи водорода можно сократить или исключить, если реактор сконструирован так, чтобы обеспечить внутреннюю рециркуляцию газов, выходящих из слоя катализатора.

В способе согласно данному изобретению получение углерода предпочтительно осуществляют таким образом, чтобы получить углерод в количестве по меньшей мере 1 г углерода на 1 г металлического катализатора, более предпочтительно по меньшей мере 10 г/г, еще более предпочтительно по меньшей мере 50 г/г, особенно по меньшей мере 100 г/г, еще лучше по меньшей мере 150 г/г, например от 100 до 400 г/г, обычно от 150 до 250 г/г.

Способ согласно данному изобретению обычно осуществляют путем протекания содержащего углеводород газа рядом с катализатором.

Полученный водород, по меньшей мере, частично отделяют от потока газа из реактора таким образом, чтобы его можно было сжечь для обеспечения источника тепла для реакции. Более того, предпочтительно, чтобы поток газа, подаваемый в катализатор, содержал водород, например, от 1 до 20 мол.%, например, от 5 до 15 мол.%, предпочтительно от 8 до 11%, с этой целью предпочтительно отводить часть газового потока из реактора и смешивать ее с содержащим углеводородом потоком газа, направленным к катализатору.

Получаемый водород можно также отделить от потока газа внутри реактора. Одной из возможностей является отделение водорода от слоя катализатора путем использования мембран (например, керамических мембран) с последующим отделением и выгрузкой углеродного продукта.

Способ согласно данному изобретению осуществляют при повышенной температуре, обычно от 350 до 1200°C, предпочтительно от 400 до 700°C, более предпочтительно от 500 до 680°C, особенно от 525 до 630°C, например, около 600°C. Предпочтительной температурой является температура ниже 900°C, лучше ниже 850°C, особенно ниже 800°C, еще лучше ниже 750°C, например ниже 700°C, и выше 550°C, особенно выше 600°C, в частности выше 630°C. Было обнаружено, что рабочие температуры от 630 до 680°C способствуют особенно хорошим скоростям и выходам при получении углерода.

Поток газа к катализатору подают предпочтительно при повышенном давлении, например от 2 до 15 бар (0,2-1,5 МПа), особенно от 3 до 6 бар (0,3-0,6 МПа). Использование давлений выше 15 бар (1,5 МПа) не является предпочтительным, если исходным газом для углерода является метан, ввиду чрезмерной адсорбции метана.

Совершенно неожиданно оказалось, что можно поддерживать активность катализатора и выход, если температуру реакции увеличивать при одновременном увеличении давления газа, и наоборот. Однако использование продолжительного времени реакции (или времени пребывания в реакторе для непрерывного процесса производства) приводит к тенденции возрастания процентного содержания аморфного углерода в углеродном продукте. Под временем реакции или временем пребывания подразумевается время, которое катализатор/углерод проводит в реакторе при условиях проведения реакции. Время реакции (или, соответственно, время пребывания) предпочтительно составляет до 30 ч, более предпочтительно до 10 ч, особенно до 3 ч.

Катализатор можно представить как реакционную область с потоком газа от дна до верха реактора. Однако в альтернативном случае газ пропускают через слой катализатора в целом в горизонтальном направлении. С этой целью реактор может представлять собой, по существу, горизонтальную трубу, возможно имеющую поперечное сечение, которое возрастает в направлении потока газа. Поскольку слой катализатора будет расширяться по мере образования углерода, поскольку углеродное покрытие на частицах катализатора вызывает адгезию этих частиц к стенкам реактора, а также поскольку сжатие слоя катализатора снижает скорость роста углерода, то нижняя стенка реактора может быть направлена вниз наклоном по меньшей мере в одной ее части, расположенной за начальной областью размещения слоя катализатора. Такая горизонтальная конструкция реактора имеет то преимущество, что углеродный продукт естественно сжимается по ходу получения без существенного отрицательного влияния на выход углерода. Обычно углерод может сжиматься таким образом до плотности примерно от 0,4 до 0,9 г/см<sup>3</sup>, более типично от 0,5 до 0,7 г/см<sup>3</sup>. Без сжатия плотность обычно составляет от 0,4 до 0,5 г/см<sup>3</sup>. Альтернативно слой катализатор/углерод можно механически перемешивать, например, для улучшения распределения газа и тепла и/или для облегчения потока углеродного продукта в направлении выхода.

Способ согласно данному изобретению можно осуществить непрерывно или периодически. В первом случае реактор, в котором осуществляют данный способ, может быть снабжен устройствами для введения свежего катализатора на участке слоя катализатора выше по ходу потока и для удаления углерода с участка слоя катализатора, расположенного ниже по ходу потока, например, с помощью отстойников, выполненных с возможностью их изоляции. При получении углеродных продуктов, особенно для крупномасштабных установок, можно использовать конструкцию реактора, сходную с конструкциями реакторов, применяемых в производстве полиолефинов. Эти реакторы сконструированы таким образом, чтобы достигать предпочтительного массопереноса и улучшения реакционной способности молекул реагирующего газа на каталитически активных металлических поверхностях.

Удобно, чтобы реактор, используемый в способе согласно данному изобретению, имел объем от 10 до 100 м<sup>3</sup>, предпочтительно от 50 до 70 м<sup>3</sup>, что позволяет получать продукт в количествах порядка тысяч килограммов. Объем реактора обычно составляет по меньшей мере 10 л на 1 кг/ч получаемого углерода. Таким образом, при непрерывной работе обычно достигаются скорости подачи метана от 500 до 2000 кг/ч, например, от 1000 до 1500 кг/ч и скорости удаления углерода от 200 до 2000 кг/ч, например, от 750 до 1250 кг/ч. Энергоснабжение, необходимое для работы такого реактора, обычно может составлять сотни киловатт, например от 100 до 1000 кВт, более типично от 500 до 750 кВт. Если выразить это иначе, потребность в энергии обычно может составлять от 1 до 5 кВт/кг С ч<sup>-1</sup>, например, 2-3,5 кВт/кг С ч<sup>-1</sup>. При небольшом масштабе подачу энергии в реактор можно осуществлять путем внешнего нагрева реактора или путем введения в реактор нагревательных устройств или теплообменников, соединенных с источником тепла. Однако по мере увеличения размера реактора будет более необходимо нагревать питающий газ, который подают в реактор, например, до температур от 300 до 1200°C, более предпочтительно от 300 до 1000°C, особенно от 500 до 900°C, еще лучше от 800 до 850°C. Для того чтобы свести к минимуму дезактивацию катализатора, нагретый питающий газ предпочтительно подавать в перемешиваемый слой катализатор/углерод в нескольких точках или же по всей нижней поверхности псевдоожиженного слоя. Если питающий газ включает монооксид углерода и метан, монооксид углерода предпочтительно вводят при более низкой температуре (например, <300°C), например, по отдельной питающей линии, чтобы, в частности, избежать пылеобразования в подводящих линиях из черного металла.

Поскольку, как упомянуто выше, сжатие слоя катализатора замедляет образование углерода, реактор, в котором осуществляют способ по данному изобретению, предпочтительно снабжают устройствами для перемешивания слоя катализатора. Там, где слой катализатора представляет собой горизонтальный

псевдооживленный слой, такое перемешивание можно осуществить потоком газа, проходящим через этот слой. Однако там, где поток газа является в существенной степени горизонтальным, реактор предпочтительно обеспечивают подвижными или статическими смесителями ниже по ходу потока относительно начала слоя катализатора. Там, где этот способ осуществляют периодически, процесс получения углерода может замедлиться или прекратиться к концу каждой загрузки ввиду сжатия слоя катализатор/углерод, либо активного, либо пассивного, если допустить, чтобы слой катализатор/углерод сжался сам в конце реакционной зоны в реакторе.

В общем, углерод, полученный способом согласно данному изобретению, будет подвергнут сжатию после получения и/или механическому перемешиванию (например, размолу) после получения. Углеродный продукт находится в форме волокнистых частиц (например, «шерстистых шариков»), размол может высвободить волокна, если желателен волокнистый продукт, в то время как уплотнение можно использовать для увеличения плотности и механической прочности продукта.

Газ, удаляемый из реактора, предпочтительно пропускают через сепаратор, в котором удаляют водород путем образования гидрида металла. Таблетки гидрида металла в колонне поглощают полученный водород при низкой температуре, и поглощенный водород можно удалить путем повышения температуры в колонне. Альтернативно водород можно удалить путем пропускания газа через проницаемую для водорода мембрану, например мембрану из палладия, которая является непроницаемой для содержащих углерод компонентов газа. Другим принципом разделения, который можно использовать, является также адсорбция с колебанием давления (АКД). Другой способ разделения, который можно использовать, включает использование полимерных мембран. Такие полимерные мембраны имеются в продаже для отделения водорода и других компонентов газа. Полученный газ со сниженным содержанием водорода снова можно направить в реактор.

Если это желательно, водород можно абсорбировать с использованием других металлов, например Mg, Mg/Ni, Ca/Ni, La/Ni, Fe/Ti, Ti/Cr и т.д.

В особенно предпочтительном аспекте катализатор подвергают инициированию или предварительной обработке. Это служит для увеличения производительности по углероду и выхода углерода и может быть осуществлено с любым катализатором для получения углерода, т.е. не только с пористыми металлическими катализаторами, путем ограниченного периода контакта с питающим газом, в котором содержание водорода снижено или вообще отсутствует, при более низкой температуре, чем температура реакции на основной стадии получения углерода. Такую предварительную обработку предпочтительно проводят при условиях проведения процесса, при которых активность катализатора в отношении углерода выше, чем на основной стадии получения углерода. Таким образом, этот процесс включает на первой стадии контакт катализатора для получения углерода с первым содержащим углеводород газом при первой температуре в течение первого периода времени, а затем контакт указанного катализатора со вторым содержащим углеводород газом при второй температуре в течение второго периода времени и характеризуется тем, что указанный первый газ имеет более низкое содержание водорода ( $H_2$ ) в мольных процентах, чем указанный второй газ, указанная первая температура ниже, чем указанная вторая температура, а указанный первый период короче, чем указанный второй период. Если желательно получение углеродного продукта с более высоким содержанием графита, то первую температуру можно снизить и/или вторую температуру можно увеличить.

В этом аспекте данного изобретения катализатор предпочтительно является переходным металлом или металлом из группы лантаноидов или их сплавом (желательно переходным металлом, а еще более желательно пористым металлом), в частности металлом, содержащим никель, особенно металлом Ренея. Температура, давление и состав газа во втором периоде предпочтительно таковы, как это описано выше для получения углерода. Температура в первом периоде предпочтительно находится в диапазоне от 400 до 600°C, особенно от 450 до 550°C, более конкретно от 460 до 500°C. Содержание водорода в мольных процентах в первом периоде предпочтительно составляет от 0 до 2 мол.%, особенно от 0 до 1 мол.%, еще лучше от 0 до 0,25 мол.%, в частности от 0 до 0,05 мол.%. Давление в первом периоде составляет предпочтительно от 5 до 10 бар (0,5-1 МПа), особенно от 6 до 9 бар (0,6-0,9 МПа). Продолжительность первого периода составляет предпочтительно от 1 до 60 мин, более конкретно от 2 до 40 мин, особенно от 5 до 15 мин.

Эта предварительная обработка или инициирование катализатора приводит к тому, что катализатор становится агломератом катализатор/углерод, включающим частицы содержащего углерод металла, где углерод находится на их поверхности.

Перед этой предварительной обработкой катализатор можно, если это желательно, обработать водородом при повышенной температуре, например, чтобы восстановить любой поверхностный оксид.

Углерод, полученный в процессе по данному изобретению, можно обработать после удаления из реактора, например, для удаления материала катализатора, для отделения волокон углерода из аморфного материала, для смешивания с добавками или путем уплотнения. Удаление катализатора обычно может включать обработку кислотой или основанием; отделение волокон углерода может включать, например, диспергирование в жидкости и осаждение (например, центрифугирование), возможно в сочетании с другими стадиями, такими как магнитное разделение; дополнительная обработка может, например, вклю-

чать нанесение на углерод еще одного каталитически активного материала, посредством чего углерод впоследствии действует как носитель катализатора, или абсорбцию водорода на углероде; а уплотнение можно использовать для получения углеродных изделий определенной формы, например таблеток, стержней и т.д.

Обработку углеродного продукта для снижения в нем содержания катализатора можно проводить также путем нагревания, например, до температуры выше 1000°C, предпочтительно выше 2000°C, например, от 2200 до 3000°C. При этой обработке также существенно снижается общая зольность.

Удаление катализатора из углеродного продукта можно также осуществить путем приведения в контакт с потоком монооксида углерода, предпочтительно при повышенных температуре и давлении, например по меньшей мере 50°C и по меньшей мере 20 бар (2 МПа), предпочтительно от 50 до 200°C и от 30 до 60 бар (3-6 МПа). Поток CO<sub>2</sub> можно рециклировать после осаждения любых захваченных карбонил-ов металлов при повышенной температуре, например от 230 до 400°C.

В результате такой обработки при температуре и/или с помощью монооксида углерода можно получить углерод с особенно низким содержанием металла, например менее 0,2 мас.%, особенно менее 0,1 мас.%, в частности менее 0,05 мас.%, еще лучше менее 0,01 мас.%, например настолько низким, как 0,001 мас.%

Публикации, на которые ссылаются в описании, тем самым, включены в него путем ссылок.

Ниже будет осуществлено дальнейшее описание способа и аппарата согласно данному изобретению со ссылкой на пример и сопровождающий чертеж, который представляет собой схематическое изображение одного из вариантов выполнения аппарата согласно данному изобретению.

На чертеже фигуры схематически изображена конструкция аппарата согласно данному изобретению. Углеводородсодержащий газ, предпочтительно метансодержащий газ, входит в реакционный сосуд 2 через линию 14 подачи газа и входное отверстие 18 для газа. Выходящий газ из реакционного сосуда выходит через выходное отверстие 19 для газа и линию 3 выхода газа. Выходящий газ подают в сепаратор 4, который в изображенном виде включает в себя две камеры, разделенные палладиевой мембраной 5. Водород отделяют от выходящего газа и подают по линии 7 подачи в камеру 9 сгорания, где его сжигают, используя, например, воздух, кислород, или обогащенный кислородом воздух, или же смесь кислород/инертный газ. Линия 7 подачи водорода может быть снабжена теплообменником 16 для передачи энергии подаваемому углеводородсодержащему газу или воздуху.

В показанном варианте выполнения подачу воздуха в камеру сгорания осуществляют по линии 6 подачи воздуха в сепаратор через теплообменник 12.

Отходящий из камеры сгорания газ выпускают по линии 10 отходящего газа, которая в изображенном варианте выполнения снабжена теплообменниками 11 и 12 для нагревания линий подачи углеводорода и воздуха.

Электрическую энергию, генерируемую камерой сгорания, используют для нагревания реакционного сосуда и/или подаваемого углеводорода или для питания электрогенератора 20.

Обедненный водородом газ из сепаратора 4 удаляют посредством выходной линии 8, при этом его не выпускают, выпускают некоторое количество или весь газ через линию 13 или же подают по линии 13 в горелку, которая не показана. Оставшуюся часть смешивают с питающим углеводородным газом (например, метаном или природным газом) в смесителе 15 перед ее подачей через теплообменник 11 в линию 14 подачи. Исходный газ предпочтительно подают по входной линии 1 под давлением около 200 бар (20 МПа). Смеситель 15 может иметь форму эжекторного насоса 15, приводимого в движение исходным углеводородным газом, давление которого снижается от около 200 бар (20 МПа) до 1-5 бар (0,1-0,5 МПа).

Реактор 2 может представлять собой реактор с псевдоожиженным слоем, сконструированным с минимальным снижением давления. Возможно также, чтобы реактор был сконструирован таким образом, чтобы обеспечить непрерывное замещение дезактивированного катализатора и удаление углерода с одновременным добавлением нового катализатора. Реактор должен быть компактным, поскольку потери тепла пропорциональны площади поверхности.

Камера сгорания 9 может быть, например, любым типом двигателя внутреннего сгорания, работающего на смеси воздух/водород, например поршневым двигателем, двигателем Ванкеля или турбиной.

Газ, выходящий из камеры сгорания, обычно имеет температуру 500-1400°C, например около 900°C.

При использовании палладиевой мембраны воздух предварительно нагревают посредством теплообмена с газом, выходящим из камеры сгорания, например в теплообменнике 12, перед его подачей в сепаратор 4 до температуры обычно по меньшей мере 400°C, во избежание значительного градиента температуры на мембране. Затем смесь воздуха и водорода следует охладить холодным воздухом или, возможно, поступающим природным газом в линии 1 в теплообменнике или промежуточном холодильнике 16 перед подачей смеси в камеру сгорания 9.

Даже несмотря на то, что двигатель внутреннего сгорания является относительно неэффективным преобразователем энергии, общее получение энергии от данного аппарата является высоким, поскольку тепло от выходящего газа используют для нагрева поступающего газа и, следовательно, для смещения

эндотермической реакции в реакционном сосуде 2.

Проиллюстрированное выше решение по переносу тепла от горячего выходящего газа из двигателя внутреннего сгорания к реактору можно осуществить путями, отличающимися от описанного выше. В качестве примера некоторое количество тепла выходящего газа можно использовать для прямого нагрева слоя катализатора в реакционном сосуде 2, например, пропуская выходящий газ или некоторую его часть по каналам через слой катализатора, а некоторое количество тепла можно использовать для нагревания входящего газа, перед тем как он поступает в реакционный сосуд 2. Прямое нагревание слоя катализатора в реакционном сосуде 2 является желательным, для того чтобы достичь высокой степени превращения посредством высокой температуры на всем протяжении слоя катализатора, включая часть, близкую к выходу.

Пример.

Следующая модель дает пример устройства или преобразователя энергии согласно данному изобретению, как описано выше и показано на чертеже.

Таблица 1

Массовый баланс для реактора

Потребление метана	0,32 кмоль/ч
Получение $H_2$ через мембрану 5	0,6 кмоль/ч
Возврат в процесс, линия 8	0,7 кмоль/ч
Продувочный поток, линия 13	0,02 кмоль/ч
Подаваемый воздух, линия 6 ( $0,3$ кмоль/ч $O_2$ + $1,2$ кмоль/ч $N_2$ )	1,5 кмоль/ч
Выпуск, линия 10 ( $0,6$ кмоль/ч $H_2O$ + $1,2$ кмоль/ч $N_2$ )	1,8 кмоль/ч

Таблица 2

Энергетический баланс для преобразователя энергии

	Получение энергии
Двигатель	25,8 кВт
Выпуск, $910 - 500^\circ C$ , теплообменник 11	7,3 кВт
Эндотермическая энергия для реактора 2 при 30% конверсии метана	- 7,3 кВт
Выпуск, $500 - 120^\circ C$ , теплообменник 12	6,1 кВт
Воздух, $20 - 500^\circ C$ , теплообменник 12	- 6,1 кВт
Воздух + $H_2$ , $500 - 20^\circ C$ , холодильник 16	8,4 кВт
$CH_4$ , $20 - 500^\circ C$ , теплообменник 11	- 1,9 кВт
Охлаждение воздух-воздух в холодильнике 16	- 6,5 кВт
Углеродные волокна	7,2 кВт
Общее получение энергии	33,0 кВт

Количество углеродных волокон, получаемых в этой модели, достигает 3,6 кг углерода в 1 ч. В этой модели указанные углеродные волокна рассматриваются как продукт, следовательно, они входят в модель с выделением энергии 7,2 кВт.

Более того, данная модель основана на идеальной ситуации, помимо прочего, не учитывающей потерь тепла. Возможно также сжечь продувочный газ из линии 13 в камере сгорания 9 или его можно сжечь для прямого нагревания реакционного сосуда или подаваемого туда газа, что, по меньшей мере, частично компенсирует тепловые потери, имеющиеся на практике.

Вышеописанный аппарат может быть сконструирован в виде компактного и относительно небольшого блока, который можно использовать для преобразования энергии без выделения  $CO_2$  в малонаселенных областях, например, в форме небольших, возможно мобильных генераторных установок для получения электроэнергии. Такие блоки можно использовать для судов, мобильных и неподвижных сооружений, находящихся на расстоянии от берега, наземных автомобилей, а также для других изолированных установок. Вместо выделения  $CO_2$  можно удалить углерод в относительно легкой для обращения с ним форме - в виде углеродных «усов».

Для того чтобы устройство имело приемлемый уровень шума и энергетическую эффективность, теплообменники 11, 12 предпочтительно следует объединить со звукопоглощающими устройствами, чтобы свести к минимуму падение давления со стороны выхлопа камеры сгорания.

Углеродные «усы» могут иметь много различных областей применения. Как упомянуто выше, их

можно использовать для транспортировки водорода, поскольку относительно большие количества водорода могут быть адсорбированы на этих углеродных «усах». В качестве примера сообщалось, что в 1 г углерода может сохраняться более 23 л. После того как водород снова удален, углерод можно регенерировать и вновь использовать для хранения водорода.

В дополнение к этому углеродные «усы» в форме микроволокон имеют потенциальное применение в композитных материалах, пластиках и т.д. для их усиления. Более того, их можно использовать в качестве подложек катализатора, а также для адсорбции различных газов.

Наряду с вышеописанной установкой могут быть предусмотрены различные варианты и модификации.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ предотвращения выделения в атмосферу газообразных углеводородов, выделяющихся из подземных месторождений при извлечении из них жидких углеводородов, включающий конверсию газообразных углеводородов в углеродные нановолокна путем подачи газообразных углеводородов, выделяющихся из месторождения, в реактор, где указанные углеводороды приводят в контакт при повышенной температуре с катализатором, способным превращать их в углеродные нановолокна и водород, отделение полученного водорода от непрореагировавшего углеводорода, сжигание указанного водорода для получения энергии и использование полученной энергии для нагревания указанного реактора или поступающих в него газообразных углеводородов.

2. Способ по п.1, в котором указанный катализатор находится в виде частиц.

3. Способ по п.1 или 2, в котором указанный катализатор представляет собой металл Ренея.

4. Способ по п.1 или 2, в котором указанный катализатор включает элемент, выбранный из Ni, Co и Fe.

5. Способ по п.1 или 2, в котором в катализатор представляет собой губчатое железо.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором указанный катализатор состоит из частиц с размером частиц на максимуме кривой распределения от 1 до 300 мкм.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором водород отделяют от непрореагировавшего углеводорода с использованием проницаемой для водорода мембраны.

8. Устройство для осуществления способа по любому из пп.1-7, содержащее реакционный сосуд (2) для превращения газообразных углеводородов в углерод и водород в присутствии катализатора, способного превращать их в углерод и водород, при повышенной температуре, имеющий входное отверстие (18) и отверстие (19) для выхода газа;

трубопровод (14) для подачи газообразных углеводородов, выделяющихся из указанного месторождения, в указанный реакционный сосуд (2) через указанное входное отверстие;

сепаратор (4) для выделения водорода из газа, содержащего углеводород и водород;

газопровод (3), проходящий от указанного отверстия (19) для выхода газа реакционного сосуда (2) до указанного сепаратора (4);

камеру (9) сгорания, приспособленную для сжигания водорода, выделенного указанным сепаратором, с получением энергии и

устройство (11) для передачи энергии, полученной в указанной камере сгорания, указанному реакционному сосуду для его нагрева.

