



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **120359** (13) **C2**

(51) МПК (2019.01)

B01J 8/04 (2006.01)

B01J 8/00

C07C 1/04 (2006.01)

C01B 21/087 (2006.01)

C01B 3/12 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: а 2016 08837	(72) Винахідник(и): Печ Джон Девід (GB), Тараришкін Михайл Вікторович (RU), Слагін Анатолій Львович (RU)
(22) Дата подання заявки: 16.12.2014	
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.11.2019	
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 1400805.6	(73) Власник(и): ДЖОНСОН МЕТТІ ПАБЛІК ЛІМІТЕД КОМПАНІ, 5th Floor, 25 Farringdon Street, London EC4A 4AB, United Kingdom (GB)
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 17.01.2014	(74) Представник: Бочаров Максим Анатолійович, реєстр. №367
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: GB	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: WO 01/23080 A1, 05.04.2001 WO 03105998 A1, 24.12.2003 EP 0285887 A2, 12.10.1988
(41) Публікація відомостей про заявку: 26.12.2016, Бюл.№ 24	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.11.2019, Бюл.№ 22	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: PCT/GB2014/053707, 16.12.2014	

(54) СПОСІБ ЗАВАНТАЖЕННЯ ЄМНОСТІ

(57) Реферат:

Описаний спосіб для завантаження ємності вісевідцентрового потоку, що містить шар каталізатора у вигляді частинок, що має частину радіального потоку і частину осьового потоку, що підтримується і знаходиться в сполученні по текучому середовищу з частиною радіального потоку, шляхом (i) вміщення першого матеріалу каталізатора в частину радіального потоку і (ii) вміщення матеріалу другого каталізатора в частину осьового потоку, причому матеріал другого каталізатора має дрібніші частинки, ніж матеріал першого каталізатора. Даний винахід додатково пропонує ємність, завантажену матеріалами першого і другого каталізатора.

UA 120359 C2

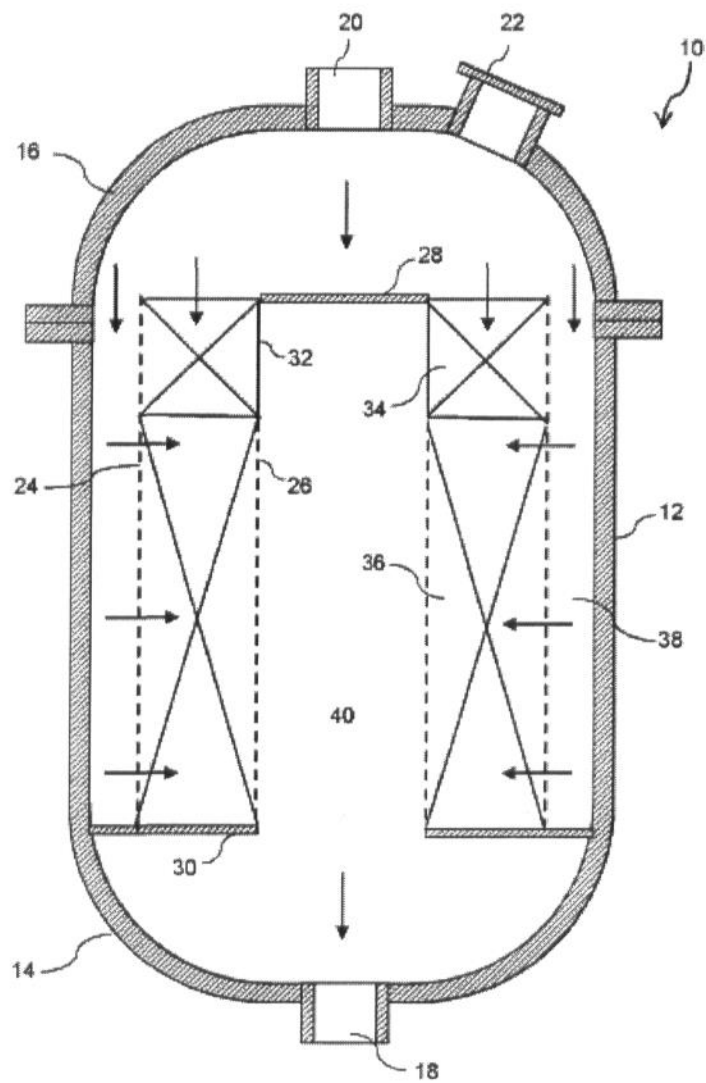


Fig. 1

Даний винахід стосується способу для завантаження каталізатором ємності, зокрема ємності вісевідцентрового потоку, завантажуваної таким способом ємності, а також її використання.

Ємності вісевідцентрового потоку є відомими і звичайно являють собою куполоподібну
5 циліндричну ємність з входом технологічного текучого середовища в одному кінці ємності і виходом технологічного текучого середовища в іншому кінці ємності, що містить каталізатор, через який технологічне текуче середовище протікає спочатку в осьовому напрямку, а потім в радіальному напрямку. Це звичайно досягається шляхом використання засобів утримування каталізатора всередині ємності, які формують периферійну пустоту навколо шару каталізатора,
10 а також формують центральну пустоту всередині шару каталізатора. Засоби утримування дозволяють технологічному текучому середовищу текти на поверхню каталізатора, через яку вона проходить в осьовому напрямку для частини шару, а також в периферійну пустоту, з якої воно може проходити радіально всередину через каталізатор в іншій частині шару і в центральну пустоту. Центральна і периферійна пустоти гідравлічно сполучаються з вхідним отвором або вихідним отвором для того, щоб дозволити технологічному текучому середовищу
15 входити в ємність і покидати ємність. Такі ємності описуються, наприклад, в патентному документі US5184386.

Однак часто каталізатори є схильними до усадки, осідання і переміщення при використанні, і існує ризик того, що в результаті технологічне текуче середовище може обійти частину шару з осьовим потоком, і/або що осьова частина шару може стати недостатньою для бажаної
20 продуктивності. Ми розробили компонування, яке долає проблеми компонування попереднього рівня техніки.

Відповідно даний винахід пропонує спосіб для завантаження ємності вісевідцентрового потоку, що містить шар каталізатора у вигляді частинок, що має частину радіального потоку і частину осьового потоку, що підтримується і знаходиться в сполученні по текучому середовищу з частиною радіального потоку, шляхом (i) вміщення першого матеріалу каталізатора в частину
25 радіального потоку і (ii) вміщення матеріалу другого каталізатора в частину осьового потоку, причому матеріал другого каталізатора має дрібніші частинки, ніж матеріал першого каталізатора.

Даний винахід додатково пропонує ємність вісевідцентрового потоку, яка містить шар каталізатора у вигляді частинок, що має частину радіального потоку і частину осьового потоку, що підтримується і знаходиться в сполученні по текучому середовищу з частиною радіального потоку, в якому цей шар містить матеріал першого каталізатора в частині радіального потоку і матеріал другого каталізатора в частині осьового потоку, причому матеріал другого
35 каталізатора має дрібніші частинки, ніж матеріал першого каталізатора.

Даний винахід додатково пропонує процес для виконання каталітичної реакції шляхом пропускання технологічного текучого середовища через ємність вісевідцентрового потоку, яка містить перший і другий каталізатор.

Звичайно ємність працює в компонуванні низхідного потоку, коли ємність містить частину радіального потоку нижче частини осьового потоку, і спосіб містить вміщення першого матеріалу каталізатора в частині радіального потоку, а потім вміщення матеріалу другого каталізатора в частині осьового потоку. У компонуванні висхідного потоку можуть використовуватися протилежне компонування і спосіб.

Ємність звичайно містить циліндричну оболонку і перший і другий кінці, які можуть бути плоскими, але переважно є опуклими. Внутрішній діаметр ємності може знаходитися в діапазоні від 0,5 до 6 м, переважно від 2 до 5 м з повною довжиною в діапазоні від 1 до 30 м, в деяких випадках від 1 до 10 м. Ємність може бути виготовлена із звичайних матеріалів, таких як сталі, придатні для використання з технологічними текучими середовищами і здатні витримувати умови процесу. Звичайно ємність може працювати з вертикально розташованою віссю
50 циліндричної оболонки, коли перший і другий кінці можуть бути описані як верхній або нижній кінці. Переважно перший кінець є нижнім кінцем, а другий кінець - верхнім кінцем.

Ємність може містити один або більше вісевідцентрових шарів, кожний з яких містить частину радіального потоку і частину осьового потоку, які можуть бути завантажені згідно зі способом за даним винаходом.

Ємність звичайно містить один або більше вхідних отворів для технологічного текучого середовища. Вони можуть бути розташовані у другому кінці. Вхідний отвір для технологічного текучого середовища у другому кінці переважно розташовується на одній лінії з віссю циліндричної оболонки. Розподільник технологічного текучого середовища може бути з'єднаний з одним або більше вхідних отворів для того, щоб розподіляти технологічне текуче середовище
60 рівномірно всередині ємності. Один або більше вихідних отворів для технологічного текучого

середовища можуть бути розташовані в першому кінці. Один або більше вихідних отворів для технологічного текучого середовища, що відкриваються в оболонку, дозволяють технологічному текучому середовищу витікати з ємності для витягування і подальшої обробки. Один або більше отворів для вивантаження каталізатора також можуть бути присутніми в першому кінці. Один

або більше отворів і/або люки для завантаження каталізатора можуть бути передбачені у другому кінці. Альтернативно другий кінець може знімним чином встановлюватися на оболонці, наприклад за допомогою фланця, для того, щоб полегшити огляд, ремонт, а також завантаження і вивантаження каталізатора.

Ємність містить шар каталізатора, що має частину радіального потоку, через яку потік технологічного текучого середовища входить або виходить загалом радіально, і частину осьового потоку, через яку потік технологічного текучого середовища проходить загалом в осьовому напрямку, тобто паралельно до осі ємності. Це може бути досягнуте за допомогою засобів утримання каталізатора, розміщених всередині ємності. Ці засоби утримання можуть містити одне або більше перфорованих сит і неперфорованих дефлекторів для того, щоб спрямовувати потік технологічного текучого середовища з вхідного отвору через частину осьового потоку і через частину радіального потоку шару каталізатора до вихідного отвору. Отже, бажано розташовувати ці засоби утримання всередині оболонки таким чином, щоб технологічне текуче середовище, що входить через вхідний отвір для технологічного текучого середовища, проходило до другого каталізатора в частині осьового потоку, а також або до периферійної пустоти, з якої воно може проходити радіально всередину через перший каталізатор до центральної пустоти, або до центральної пустоти, з якої воно може проходити радіально назовні через перший каталізатор до периферійної пустоти, з якої воно може проходити до вихідного отвору для технологічного текучого середовища.

Центральна пустота може містити теплообмінник для обміну теплом між двома текучими середовищами процесу або холодоагентом.

Частина осьового потоку підтримується і знаходиться в сполученні по текучому середовищу з частиною радіального потоку таким чином, щоб технологічне текуче середовище, як тільки воно пройшло через частину осьового потоку, проходило прямо до частини радіального потоку, де воно змішується з технологічним текучим середовищем, що проходить радіально всередину або назовні, і змішане технологічне текуче середовище збирається в центральній пустоті або в периферійній пустоті і проходить до вихідного отвору для технологічного текучого середовища.

Засоби утримання містять частини радіального потоку і осьового потоку шару каталізатора. Зовнішній діаметр шару каталізатора, що міститься в засобах утримання, менше ніж внутрішній діаметр ємності, так що периферійна пустота формується навколо шару каталізатора. Засоби утримання також забезпечують центральну пустоту всередині шару каталізатора і є перфорованими для секції, так що технологічне текуче середовище може витікати з периферійної пустоти в осьовому і в радіальному напрямках, всередину або назовні, через шар каталізатора. Бажано, щоб центральна вісь шару каталізатора співпадала з центральною віссю ємності. Таким чином, бажано, щоб засоби утримання містили каталізатор у вигляді частинок у вигляді кільцевого шару всередині ємності, і щоб центральна пустота була циліндричним простором. Переважно товщина шару каталізатора знаходиться в діапазоні від $0,1 D$ до $0,45 D$, де D є внутрішнім діаметром ємності.

Частина осьового потоку шару каталізатора містить матеріал другого каталізатора. При бажанні частина матеріалу другого каталізатора може бути заміщена матеріалом першого каталізатора. Однак ця частина переважно становить менше 50%, більш переважно менше 25%, найбільш переважно менше 10% за об'ємом від частини осьового потоку. Однак переважно частина осьового потоку складається тільки з матеріалу другого каталізатора.

В одному варіанті здійснення, адаптованому для спрямованого всередину радіального потоку технологічного текучого середовища, засоби утримання каталізатора містять зовнішній перфорований циліндр і внутрішній перфорований циліндр, бажано приблизно однієї і тієї ж довжини, згадані циліндри встановлюються всередині ємності між двома протилежними неперфорованими дефлекторами, причому один дефлектор має кільцеву форму навколо діаметра внутрішнього циліндра, а інший дефлектор має кільцеву форму з шириною, яка щонайменше дорівнює відстані між внутрішнім і зовнішнім циліндрами, і переважно з шириною, що дорівнює відстані між внутрішньою стінкою оболонки і внутрішнім перфорованим циліндром. Периферійна пустота таким чином формується між зовнішнім перфорованим циліндром і внутрішньою стінкою оболонки, і центральна пустота забезпечується всередині внутрішнього перфорованого циліндра. Зовнішній перфорований циліндр може бути замінений множиною жорстких перфорованих хордових, напівкруглих або С-подібних пластин або труб, сформованих такими пластинами в комбінації з жорсткими неперфорованими торцевими пластинами, які

розташовуються навколо внутрішньої стінки оболонки для того, щоб забезпечити периферійну пустоту. Внутрішній перфорований циліндр забезпечує центральну пустоту за допомогою неперфорованих дефлекторів, встановлених на згаданих фігурних пластинах або трубах, і згаданого центрального циліндра. Цей варіант здійснення пропонує ряд переваг для ефективного утримання каталізатора, особливо у великих ємностях. Внутрішній циліндр в кожному випадку може містити на одному його кінці секцію без перфорації, щоб потік через частину, яка знаходиться в цій секції, був осьовим. Секція без перфорації переважно є верхньою секцією, що проходить від вершини шару каталізатора в шар каталізатора. Глибина частини осьового потоку шару каталізатора переважно менша або, що дорівнює товщині частини радіального потоку шару каталізатора. Наприклад, неперфорована секція внутрішнього циліндра може займати аж до приблизно 25%, переважно аж до приблизно 20% довжини шару каталізатора. Таким чином частина осьового потоку і частини радіального потоку можуть бути легко сформовані. Альтернативні способи утворення частини осьового потоку включають в себе комбінування круглої пластини дефлектора і неперфорованого циліндра як вставка у верхню частину внутрішнього перфорованого циліндра, яка блокує радіальний потік у верхній частині шару. Довжина неперфорованого циліндра може змінюватися для того, щоб керувати товщиною частини осьового потоку шару.

В одному варіанті здійснення, адаптованому для спрямованого назовні радіального потоку технологічного текучого середовища, засіб утримання каталізатора містить зовнішній перфорований циліндр і внутрішній перфорований циліндр, бажано приблизно однакової довжини, причому згадані циліндри встановлюються всередині ємності між двома протилежними неперфорованими дефлекторними пластинами, одна з яких має круглу форму навколо діаметра зовнішнього циліндра, а інша має кільцеву форму з шириною, рівною відстані від зовнішнього циліндра до стінки ємності. Периферійна пустота таким чином формується між зовнішнім перфорованим циліндром і внутрішньою стінкою оболонки, і центральна пустота забезпечується всередині внутрішнього перфорованого циліндра. Зовнішній перфорований циліндр може бути замінений множиною жорстких перфорованих хордових, напівкруглих або С-подібних пластин або труб, сформованих такими пластинами в комбінації з жорсткими неперфорованими торцевими пластинами, розташованими навколо внутрішньої стінки оболонки для того, щоб забезпечити периферійну пустоту. Внутрішній циліндр може містити в одному кінці секцію без перфорації, але в цьому варіанті здійснення переважно зовнішній циліндр, або пластини, або труби, які визначають периферійну пустоту, мають секцію без перфорації, так, щоб потік через частину, яка міститься в цій секції, був обов'язково осьовим. Неперфорована секція переважно є верхньою секцією, що займає аж до приблизно 25%, переважно аж до приблизно 20% довжини шару каталізатора.

Зовнішній і внутрішній перфоровані циліндри можуть бути сформовані з перфорованої сітки, решітки або сита, переважно з комерційно доступного V-дроту, причому бажано, щоб отвори в них були меншими, ніж розмір частинок каталізатора, щоб запобігти втратам каталізатора.

При бажанні перфороване сито опційно може бути розміщене між матеріалом першого каталізатора і матеріалом другого каталізатора. Це може дозволити легше розділяти різні матеріали каталізатора під час завантаження і особливо під час вивантаження. Однак таке сито не є суттєвим при завантаженні ємності відповідно до даного винаходу.

Дисперсні матеріали каталізатора можуть бути гранульованими, або можуть являти собою пелети або екструдати. Гранули, пелети або екструдати можуть мати ширину або діаметр в діапазоні від 1 до 25 мм і аспектне співвідношення (тобто довжина/діаметр або ширина) ≤ 6 . Наприклад, можуть використовуватися циліндричні пелети або екструдати, які можуть мати жолобки або лопаті, і можуть мати один або більше крізних отворів, які проходять через них. Переважними формами є сфери, циліндри, кільця, циліндри з лопатями, кільця з лопатями, і жолобчасті циліндри з 1-10 отворами, які проходять через них в осьовому напрямку.

У даному винаході розмір частинок матеріалу другого каталізатора в частині осьового потоку є дрібнішим, ніж розмір частинок матеріалу першого каталізатора в частині радіального потоку. Під «меншим розміром частинок» ми маємо на увазі, що довжина і/або ширина і/або висота частинок другого каталізатора менше аналогічних вимірювань матеріалу першого каталізатора. Наприклад, у випадку сфер діаметр матеріалу другого каталізатора менший, ніж діаметр матеріалу першого каталізатора. У випадку циліндрів діаметр і/або довжина матеріалу другого каталізатора менший, ніж аналогічні діаметр і/або довжина матеріалу першого каталізатора. Якщо у частинок матеріалу першого каталізатора є крізні отвори, матеріал другого каталізатора переважно має менші крізні отвори, або меншу кількість крізних отворів, або взагалі не має ніяких крізних отворів. Частинки матеріалу другого каталізатора переважно мають розмір частинок (тобто довжину і/або ширину і/або висоту), який становить $\leq 80\%$, більш

переважно від 50 до 80% розміру першого каталізатора, наприклад має діаметр і/або довжину, які становлять від 50 до 80% діаметра і/або довжини першого каталізатора. Особливо переважними матеріалами другого каталізатора є циліндричні пелети, які можуть мати лопаті або жолобки і можуть містити один або більше крізних отворів з діаметром в діапазоні від 3 до 6 мм і довжиною в діапазоні від 2 до 4 мм.

У той час як патентний документ US5184386 розкриває, що вісєвідцентрові ємності можуть використовувати дрібніші частинки каталізатора, ніж ємності з осьовим потоком, причиною цього було те, що перетворення в радіальний потік зменшує перепад тиску в ємності і дозволяє використовувати дрібніші частинки. Це не пропонує використання в частині осьового потоку шару каталізатора дрібніших частинок, ніж в частині радіального потоку шару каталізатора. Насправді може здатися суперечливим здоровому глузду використовувати в частині осьового потоку дрібніші частинки каталізатора, ніж частинки, які використовуються в частині радіального потоку, тому що це збільшує опір потоку в частині осьового потоку.

За рахунок дрібніших частинок каталізатора у другому шарі зменшуються проблеми осідання і байпасу. Якщо частинки зменшуються в розмірі, наприклад через хімічну реакцію відновлення оксиду металу до металу, то глибина шару в осьовій частині зачіплюється менше, ніж якби каталізатор був тим же самим, що і в радіальній частині. Крім того, менший розмір частинок або менша кількість крізних отворів у другому каталізаторі забезпечує частині осьового потоку вище значення GSA, і отже вищу активність і гідравлічний опір, збільшуючи тим самим час контакту з технологічним текучим середовищем в частині осьового потоку. Це може дозволити збільшити конверсію при тій же самій товщині шару, або може використовуватися тонший шар каталізатора. Тонші шари дають економію каталізатора і потенційно пропонують удосконалення в плані компактніших конструктивних рішень ємності і можливостей для переробки існуючих ємностей, які раніше не розглядалися як придатні для схеми вісєвідцентрового потоку.

Каталізатор може бути завантажений в ємність з використанням звичайних способів завантаження. Наприклад, пелети або екструдати першого каталізатора можуть подаватися самотпливом або під вакуумом або під тиском за допомогою шланга в частину радіального потоку ємності, а потім пелети або екструдати другого каталізатора подаються в частину осьового потоку ємності. Розподільник може бути приєднаний до пристрою завантаження каталізатора для того, щоб полегшити рівномірне завантаження каталізатора. Додатково або альтернативно каталізатор може бути доданий вручну з використанням ковша. Переважні способи завантаження каталізатора включають в себе так звані способи щільного завантаження, які використовують розподільники частинок для того, щоб забезпечити поліпшену упаковку частинок каталізатора в шарі. Такі способи завантаження є відомими і включають в себе спосіб Densicat® компанії MourikInc і спосіб завантаження Інституту Каталізу Борескова (BIC).

За рахунок використання дрібніших частинок другого каталізатора в частині осьового потоку шару каталізатора в комбінації зі способом щільного завантаження даний винахід також забезпечує ефективніший профіль завантаження, чим в тому випадку, коду частинки каталізатора в частині осьового потоку є тими ж самими, що і в частині радіального потоку.

При бажанні, підтримуючі каталізатор кульки або притискаючі каталізатор кульки можуть бути розміщені з обох кінців шару каталізатора для того, щоб полегшити потік технологічного текучого середовища в/з каталізатора.

Ємність може використовуватися для будь-якої каталітичної реакції, яка може бути екзотермічною або ендотермічною. Таким чином ємність може використовуватися для широкого спектра каталітичних процесів. Наприклад, технологічне текуче середовище, що подається в ємність, може являти собою потік вуглеводню, потік перероблюваної нафти або потік синтез-газу, включаючи синтез-гази, що містять водень і окис вуглецю і/або двоокис вуглецю, а також водень і азот. Пара також може бути присутньою в технологічному текучому середовищі.

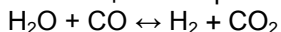
Функція матеріалів каталізатора, присутніх в частинах радіального потоку і осьового потоку шару каталізатора, може бути однією і тією ж, або може розрізнятися.

Коли технологічне текуче середовище, що подається в ємність, є вуглеводнем, таким як природний газ або сира нафта, змішаним з парою, ємність може використовуватися для того, щоб перетворювати вищі вуглеводні, присутні у вуглеводні, в метан за допомогою реакцій парового риформінгу, і тоді матеріали першого і другого каталізатора є такими, що містять нікель каталізатори попереднього риформінгу.

Коли технологічне текуче середовище, що подається в ємність, є синтез-газом, воно може реагувати на каталізаторі очищення для того, щоб видалити забруднюючі домішки, або може реагувати на придатному каталізаторі перетворення синтез-газу для того, щоб змінити вміст

водню в синтез-газі, перетворити оксиди вуглецю, присутні в синтез-газі, в метан або сформувати метанол або аміак, які можуть витягуватися далі по технологічній схемі. Таким чином в одному варіанті здійснення матеріали першого і другого каталізатора є каталізаторами конверсії водяного газу, і ємність відповідно є реактором конверсії водяного газу. В іншому варіанті здійснення матеріали першого і другого каталізатора є каталізаторами метанізації, і ємність відповідно є реактором метанізації. В іншому варіанті здійснення матеріали першого і другого каталізатора є каталізаторами синтезу метанолу, і ємність відповідно є реактором синтезу метанолу. У ще одному варіанті здійснення матеріали першого і другого каталізатора є каталізаторами синтезу аміаку, і ємність відповідно є реактором синтезу аміаку.

В особливо переважному варіанті здійснення ємність використовується для реакції конверсії водяного газу, що використовується для збільшення або зменшення вмісту водню в синтез-газах. Реакція конверсії водяного газу може бути зображена таким чином:



Ця реакція є екзотермічною, і звичайно її проводять адіабатичним чином, керуючи вихідною температурою, яка залежить від температури і складу вхідного газу. Каталізатор конверсії водяного газу може бути мідно-цинковим глиноземним низько- або середньотемпературним каталізатором конверсії, що містить залізо високотемпературним каталізатором конверсії або кислим каталізатором конверсії, що містить кобальт.

Кількістю пари бажано керувати таким чином, щоб об'ємне співвідношення загальної кількості пари до синтез-газу в суміші синтез-газу, що подається до каталізатора, знаходилося в діапазоні від 0,2:1 до 4:1, переважно в діапазоні від 0,25:1 до 2,5:1.

Вхідна температура процесу конверсії водяного газу може знаходитися в діапазоні від 190°C до 390°C. Процес конверсії переважно протікає адіабатичним чином без охолодження шару каталізатора, хоча при бажанні може бути застосоване деяке охолодження, наприклад, шляхом пропускання охолоджувальної води під тиском через труби або пластини, розташовані в шарі каталізатора.

Процес переважно проводиться при підвищеному тиску в діапазоні від 1 до 100 абс. бар, більш переважно від 15 до 50 абс. бар.

Може використовуватися будь-який придатний каталізатор конверсії водяного газу, який є досить активним при температурі вхідного водяного газу.

В одному варіанті здійснення матеріали першого і другого каталізатора містять високотемпературний каталізатор конверсії, що містить один або більше оксидів заліза, стабілізованих оксидом хрому і/або глиноземом, який може опційно містити оксид цинку і одну або більше сполук міді. Можуть використовуватися також традиційні промотовані оксидом хрому магнетитові каталізатори. Оксидні залізохромові каталізатори конверсії традиційно проводяться шляхом осадження сполук заліза і хрому (які розпадаються до оксидів після нагрівання) з розчину солей заліза і хрому при додаванні придатного лужного реагенту, наприклад гідроксиду або карбонату натрію. Отриманий осад потім промивається, сушиться, прожарюється і таблетується для того, щоб сформувати пелети прекурсора каталізатора. Цей прекурсор переважно має вміст оксиду заліза (Fe_2O_3) від 60 мас.% до 95 мас.%. Переважно атомне співвідношення заліза до хрому в прекурсорі становить від 6 до 20, зокрема від 8 до 12. Прекурсор може містити оксиди інших металів, наприклад алюмінію, марганцю і особливо міді. Особливо переважні прекурсори мають атомне співвідношення заліза до міді від 10:1 до 100:1. Перед використанням для реакції конверсії пелети піддаються такому відновленню, при якому оксид заліза відновлюється до магнетиту (Fe_3O_4), а ангідрид хромової кислоти (триоксид хрому) відновлюється до полуторного оксиду хрому (Cr_2O_3). Це відновлення часто виконується в ємності, в якій проводиться реакція конверсії. Це відновлення приводить до усадки частинок каталізатора, і тому даний винахід є особливо корисним для високотемпературних каталізаторів конверсії, що містять залізо. Ми знайшли, що активність каталізатора може бути значно збільшена шляхом включення в пелети прекурсора каталізатора частинок прекурсора каталізатора з аспектним співвідношенням щонайменше 2 і максимальним розміром щонайменше 5000Å (500 нм) і переважно менше ніж 15000Å (1500 нм). Переважно промотований оксидом хрому магнетитовий каталізатор містить голкоподібні частинки оксиду заліза. Такі каталізатори описуються в патентному документі US 5656566. Особливо придатними комерційно доступними високотемпературними каталізаторами конверсії водяного газу є KATALCO_{JM}TM 71-5, KATALCO_{JM}TM 71-6, KATALCO_{JM}TM, 71-5M і KATALCO_{JM}TM 71-6M виробництва компанії Johnson Matthey PLC. Позначення «M» вказує каталізатор з меншим розміром частинок, придатний для використання в частині осьового потоку шару каталізатора за даним винаходом.

Альтернативно може бути бажано щонайменше частково замінити оксид хрому глиноземом або іншим стабілізуючим оксидом. Бажано, щоб оксид цинку і мідь також були присутніми. Такі каталізатори описуються, наприклад, в патентному документі WO2009078979.

В іншому варіанті здійснення матеріали першого і другого каталізатора містять низькотемпературні каталізатори конверсії, що містять мідь, оксид цинку і глинозем. Переважними каталізаторами є каталізатори Cu/ZnO/глинозем, більш переважно, які містять мідь (в перерахунку на атоми Cu) активного каталізатора в діапазоні від 15 мас.% до 50 мас.%, оксид цинку в діапазоні від 20 мас.% до 90 мас.%, глинозем в діапазоні від 5 мас.% до 60 мас.% і опційно один або більше прискорювачів, такі як оксиди лужних металів. Особливо придатні композиції каталізатора і прекурсора каталізатора описуються в патентному документі US 4788175. Особливо придатними комерційно доступними високотемпературними каталізаторами конверсії водяного газу є KATALCO_{JM}TM 83-3, KATALCO_{JM}TM 83-3X, KATALCO_{JM}TM 83-3M і KATALCO_{JM}TM 83-3MX виробництва компанії Johnson Matthey PLC. Позначення «М» вказує каталізатор з меншим розміром частинок, придатний для використання в частині осьового потоку шару каталізатора за даним винаходом.

В іншому варіанті здійснення матеріали першого і другого каталізатора містять кислий каталізатор конверсії, що містить від 1 мас.% до 5 мас.% кобальту і від 5 мас.% до 15 мас.% молібдену, опційно з додатковими оксидами, такими як оксид магнію і/або діоксид титану, на придатному носії, такому як алюмінат кальцію або глинозем. Такі каталізатори часто виготовляються шляхом просочення композиції оксидного носія сполуками кобальту і молібдену і нагрівання отриманої композиції для того, щоб перетворити сполуку кобальту і молібдену в їх відповідні оксиди. При використанні або перед використанням, якщо це бажано, оксиди кобальту і молібдену можуть бути сульфовані придатною сірчастою сполукою, такою як сірководень. Такі каталізатори описуються, наприклад, в патентних документах GB 1087987, GB1213343 і GB940960. Особливо придатним комерційно доступним кислим каталізатором конверсії є KATALCO_{JM}TM K8-11 виробництва компанії Johnson Matthey PLC.

Ємність може використовуватися окремо, але переважно вона використовується в комбінації з іншими ємностями конверсії водяного газу. В одному переважному варіанті здійснення ємність використовується в комбінації з однією або більше адіабатичними ємностями або ємностями з газовим охолодженням, кожна з яких містить придатний каталізатор конверсії водяного газу.

Отриманий потік конвертованого газу може бути підданий додатковій обробці, що включає в себе стадії: охолодження потоку конвертованого газу до температури нижче точку роси, щоб сконденсувати воду; відділення від нього отриманого конденсату з тим, щоб сформувати потік сухого конвертованого газу; подачі потоку сухого конвертованого газу до блоку промивки газу, що функціонує за допомогою протитоку розчинника для виробництва продуктового синтез-газу, збагаченого воднем; і збору продуктового синтез-газу з блоку промивання газу.

Після такої додаткової обробки для видалення води і регулювання вмісту двоокису вуглецю продуктовий синтез-газ може використовуватися в подальших процесах для виробництва аміаку, метанолу, диметилового ефіру (DME), рідин Фішера-Тропша (FT) або замісник природного газу (SNG). Коли потрібен вищий ступінь конверсії водяного газу, наприклад при отриманні водню для синтезу аміаку або палива з низьким вмістом вуглецю для його спалювання в газовій турбіні, можуть бути виконані додаткові стадії конверсії водяного газу.

Далі даний винахід ілюструється з посиланням на супутні креслення, в яких:

Фіг. 1 являє собою поперечний переріз ємності відповідно до першого варіанту здійснення даного винаходу; і

Фіг. 2 являє собою поперечний переріз ємності згідно з другим варіантом здійснення даного винаходу.

На Фіг. 1 ємність, адаптована для осьового і спрямованого всередину радіального потоку 10, містить подовжену циліндричну оболонку 12, вертикально вирівняну з першим куполоподібним кінцем 14 знизу, і другим куполоподібним кінцем 16 зверху. Перший кінець 14 має вихідну трубу 18 технологічного текучого середовища, розташовану на одній лінії з вертикальною віссю ємності. Другий кінець має вхідний отвір 20 для технологічного текучого середовища, також розташований на одній лінії з вертикальною віссю ємності і суміжний з отвором 22 завантаження каталізатора.

Оболонка 12 містить засоби утримування каталізатора, що містять зовнішній перфорований циліндр 24 і внутрішній перфорований циліндр 26, розташований коаксіально всередині оболонки і встановлений між першою неперфорованою круглою пластиною 28 дефлектора біля другого кінця 16 і другою неперфорованою кільцевою пластиною 30 дефлектора біля першого кінця 14. Внутрішній перфорований циліндр 26 містить верхню частину 32 без перфорації.

Каталізатор, наприклад каталізатор конверсії водяного газу, розташовується між внутрішнім 24 і зовнішнім 26 перфорованими циліндрами. Частина 32 внутрішнього перфорованого циліндра 26 без отворів визначає частину 34 осевого потоку шару каталізатора. Частина 36 радіального потоку шару каталізатора розташована безпосередньо нижче частини 34 осевого потоку.

5 Діаметр першої круглої пластини 28 дефлектора приблизно дорівнює діаметру внутрішнього перфорованого циліндра 26. Друга кільцева пластина 30 дефлектора проходить від внутрішньої частини оболонки 12 до внутрішнього перфорованого циліндра 26. Периферійна пустота 38 формується між зовнішньою стороною зовнішнього перфорованого циліндра 24 і внутрішньою стінкою оболонки 12. Центральна пустота 40 формується всередині внутрішнього циліндра 26.

10 Хоча це і не показано, каталізатор може також бути розміщений як шар вище пластини 28 дефлектора, хоча зовнішній перфорований циліндр 24 повинен був би проходити на глибину каталізатора для того, щоб запобігти його потраплянню в периферійну пустоту 38.

Отже, шар каталізатора містить частину 36 радіального потоку і частину 34 осевого потоку. Каталізатор завантажується через завантажувальний отвір 22 шляхом вміщення першого каталізатора у вигляді частинок в частину 36 радіального потоку, а потім вміщення другого каталізатора в частину 34 осевого потоку. У даному винаході розмір частинок другого каталізатора, завантаженого в частину 34 осевого потоку, є більш дрібним, ніж розмір частинок матеріалу першого каталізатора, завантаженого в частину 36 радіального потоку.

При використанні технологічне текуче середовище, таке як синтез-газ, змішаний з паром, вводиться в ємність 10 через вхідний отвір 20 для технологічного текучого середовища біля другого кінця 16 і спрямовується пластиною 28 дефлектора до поверхні каталізатора в частині 34 осевого потоку, а також до периферійної пустоти 38 всередині оболонки 12. Пластина 30 дефлектора перешкоджає байпасу технологічного текучого середовища навколо шару каталізатора. Технологічне текуче середовище потім проходить в осевому напрямку через частину 34 осевого потоку шару каталізатора і радіально всередину через частину 36 радіального потоку каталізатора до центральної пустоти 40. Отримане технологічне текуче середовище, яке прореагувало, спрямовується потім до вихідного отвору 18 для технологічного текучого середовища, з якого може витягуватися технологічне текуче середовище, яке прореагувало.

На Фіг. 2а ємність, адаптована для осевого і спрямованого назовні радіального потоку, містить подовжену циліндричну оболонку 12, розташовану вертикально так, щоб перший куполоподібний кінець 14 знаходився знизу, а другий куполоподібний кінець 16 знаходився зверху. Перший кінець 14 має вихідну трубу 18 технологічного текучого середовища, розташовану вздовж вертикальної осі ємності. Другий кінець має вхідний отвір 20 для технологічного текучого середовища, також розташований вздовж вертикальної осі ємності і суміжний з отвором 22 завантаження каталізатора.

Оболонка 12 містить засоби утримування каталізатора, що містять зовнішній перфорований циліндр 24 і внутрішній перфорований циліндр 26, який розташований коаксіально всередині оболонки і встановлений між першою неперфорованою круглою пластиною 50 дефлектора біля першого кінця 14 і другою неперфорованою кільцевою пластиною 52 дефлектора біля другого кінця 16. Зовнішній перфорований циліндр 24 містить верхню частину 32 без перфорації. Каталізатор, наприклад каталізатор конверсії водяного газу, розташовується між внутрішнім 24 і зовнішнім 26 перфорованими циліндрами. Частина 32 зовнішнього перфорованого циліндра 24 без перфорації визначає частину 34 осевого потоку шару каталізатора. Частина 36 радіального потоку шару каталізатора розташована безпосередньо нижче частини 34 осевого потоку. Діаметр першої круглої пластини 50 дефлектора приблизно дорівнює діаметру зовнішнього перфорованого циліндра 24. Друга кільцева пластина 52 дефлектора проходить від внутрішньої частини оболонки 12 до зовнішнього перфорованого циліндра 24. Периферійна пустота 38 формується між зовнішньою стороною зовнішнього перфорованого циліндра 24 і внутрішньою стінкою оболонки 12. Центральна пустота 40 формується всередині внутрішнього циліндра 26.

Отже, шар каталізатора містить частину 36 радіального потоку і частину 34 осевого потоку. Каталізатор завантажується через завантажувальний отвір 22 шляхом вміщення першого каталізатора у вигляді частинок в частину 36 радіального потоку, а потім вміщення другого каталізатора в частину 34 осевого потоку. У даному винаході розмір частинок другого каталізатора, завантаженого в частину 34 осевого потоку, є більш дрібним, ніж розмір частинок матеріалу першого каталізатора, завантаженого в частину 36 радіального потоку.

При використанні технологічне текуче середовище, таке як синтез-газ, змішаний з паром, вводиться в ємність через вхідний отвір 20 для технологічного текучого середовища у другому кінці 16 і спрямовується пластиною 52 дефлектора до поверхні каталізатора в частині 34

осьового потоку, а також до центральної пустоти 40. Пластина 50 дефлектора перешкоджає байпасу технологічного текучого середовища навколо шару каталізатора. Технологічне текуче середовище проходить в осьовому напрямку через частину 34 осьового потоку шару каталізатора і радіально назовні через частину 36 радіального потоку каталізатора до периферійної пустоти 38. Отримане технологічне текуче середовище, яке прореагувало, спрямовується потім до вихідного отвору 18 для технологічного текучого середовища, з якого може витягуватися технологічне текуче середовище, яке прореагувало.

На Фіг. 1 і Фіг. 2 потік через ємність ілюструється жирними стрілками (→).

Даний винахід додатково ілюструється посиланням на наступний Приклад.

Приклад 1

Була змодельована вісевідцентрова високотемпературна ємність конверсії згідно з Фіг. 1, що має шар каталізатора з частиною осьового потоку, що знаходиться на частині радіального потоку. Матеріали першого і другого каталізатора були промотованими оксидом хрому магнетитовими каталізаторами, що містять голчаті частинки оксиду заліза, як описано в патентному документі US 5656566. Об'єм шару каталізатора був наступним:

Частина осьового потоку 4 м^3

Частина радіального потоку 40 м^3

Зменшення осідання матеріалу в осьовій секції з 8% до 3% за рахунок використання частинок каталізатора з меншим розміром зменшує ризик байпаса або необхідний об'єм на 5% або на $0,2 \text{ м}^3$ відповідно.

Заміна каталізатора в осьовій секції на каталізатор з меншим розміром частинок (тобто Katalco_{JM}TM 71-5 на 71-5M або 71-6 на 71-6M) зменшує ризик байпаса і/або необхідний об'єм приблизно на 30% ($1,2 \text{ м}^3$) з невеликим впливом на ефективність.

Властивості каталізаторів Katalco_{JM}TM 71-5, 71-5M, 71-6 і 71-6M описані нижче. Ці каталізатори мають форму циліндричних пелет, і кожний з них має типову щільність завантаження, яка дорівнює приблизно 1360 кг/м^3 .

Каталізатор	Katalco _{JM} TM 71-5	Katalco _{JM} TM 71-5M	Katalco _{JM} TM 71-6	Katalco _{JM} TM 71-6M
Діаметр (мм)	8,5	5,4	8,3	5,2
Довжина (мм)	4,9	3,6	4,7	3,4

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб завантаження ємності вісевідцентрового потоку, що містить шар каталізатора у вигляді частинок, що має частину радіального потоку і частину осьового потоку, яка підтримується і знаходиться в сполученні по текучому середовищу з частиною радіального потоку, шляхом (i) вміщення матеріалу першого каталізатора в частину радіального потоку і (ii) вміщення матеріалу другого каталізатора в частину осьового потоку, причому матеріал другого каталізатора має дрібніші частинки, ніж матеріал першого каталізатора, причому ємність містить засоби утримування каталізатора, розміщені всередині ємності, що містять одне або більше перфорованих сит і неперфорованих дефлекторів, які виконані з можливістю спрямування потоку технологічного текучого середовища з вхідного отвору через частину осьового потоку шару каталізатора, а потім через частину радіального потоку шару каталізатора, а потім до вхідного отвору, причому засоби утримування каталізатора розташовані всередині ємності таким чином, щоб технологічне текуче середовище, що входить через вхідний отвір для технологічного текучого середовища, проходило до другого каталізатора в частині осьового потоку, а також або до периферійної пустоти, з якої воно може проходити радіально всередину через перший каталізатор, що знаходиться в частині радіального потоку, до центральної пустоти, або до центральної пустоти, з якої воно може проходити радіально назовні через перший каталізатор до периферійної пустоти, з якої воно може проходити до вихідного отвору для технологічного текучого середовища.

2. Спосіб за п. 1, в якому частина матеріалу другого каталізатора, переважно <50 об. % частини осьового потоку, замінюється матеріалом першого каталізатора.

3. Спосіб за п. 1 або п. 2, в якому матеріал першого каталізатора подається самопливом або під вакуумом, або під тиском за допомогою шланга в частину радіального потоку ємності, а потім другий каталізатор подається самопливом або під вакуумом, або під тиском за допомогою шланга в частину осьового потоку ємності, переважно з використанням методу щільного завантаження.

4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, в якому перший і другий каталізатори мають форму гранул, пелетів або екструдатів.

5. Спосіб за п. 4, в якому гранули, пелети або екструдати мають ширину або діаметр в діапазоні від 1 до 25 мм і аспектне співвідношення (тобто співвідношення довжина/діаметр або ширина) ≤ 6 .

6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, в якому довжина і/або ширина, і/або висота частинок другого каталізатора ≤ 80 % довжини і/або ширини, і/або висоти частинок першого каталізатора.

7. Ємність вісєвідцентрового потоку, яка містить шар каталізатора у вигляді частинок, що має частину радіального потоку і частину осьового потоку, яка підтримується і знаходиться в сполученні по текучому середовищу з частиною радіального потоку, причому цей шар містить матеріал першого каталізатора в частині радіального потоку і матеріал другого каталізатора в частині осьового потоку, причому матеріал другого каталізатора має дрібніші частинки, ніж матеріал першого каталізатора, причому засоби утримування каталізатора, розміщені всередині ємності, що містять одне або більше перфорованих сит і неперфорованих дефлекторів, які виконані з можливістю спрямування потоку технологічного текучого середовища з вхідного отвору через частину осьового потоку шару каталізатора, а потім через частину радіального потоку шару каталізатора, а потім до вихідного отвору, причому засоби утримування каталізатора розташовуються всередині ємності таким чином, щоб технологічне текуче середовище, що входить через вхідний отвір для технологічного текучого середовища, проходило до другого каталізатора в частині осьового потоку, а також або до периферійної пустоти, з якої воно може проходити радіально всередину через перший каталізатор, що знаходиться в частині радіального потоку, до центральної пустоти, або до центральної пустоти, з якої воно може проходити радіально назовні через перший каталізатор до периферійної пустоти, з якої воно може проходити до вихідного отвору для технологічного текучого середовища.

8. Ємність за п. 7, в якій засоби утримування містять зовнішній перфорований циліндр і внутрішній перфорований циліндр, згадані циліндри встановлюються всередині ємності між двома протилежними неперфорованими пластинами дефлектора, одна з яких має круглу форму навколо діаметра внутрішнього циліндра, а інша має кільцеву форму з шириною, яка щонайменше дорівнює відстані відділення зовнішнього циліндра від внутрішнього циліндра.

9. Ємність за п. 8, в якій зовнішній перфорований циліндр заміщений множиною жорстких перфорованих хордових, напівкруглих або С-подібних пластин або труб, сформованих такими пластинами в комбінації з жорсткими неперфорованими торцевими пластинами, які розташовуються навколо внутрішньої стінки оболонки для того, щоб забезпечити периферійну пустоту.

10. Ємність за п. 8 або п. 9, в якій внутрішній циліндр містить на одному своєму кінці секцію без отворів, так, щоб потік через частину, що знаходиться в цій секції, був осьовим.

11. Ємність за п. 7, в якій засоби утримування каталізатора містять зовнішній перфорований циліндр і внутрішній перфорований циліндр, згадані циліндри встановлюються всередині ємності між двома протилежними неперфорованими пластинами дефлектора, одна з яких має круглу форму навколо діаметра зовнішнього циліндра, а інша має кільцеву форму з шириною, яка дорівнює відстані відділення зовнішнього циліндра від стінки ємності, так що периферійна пустота сформована між зовнішнім перфорованим циліндром і внутрішньою стінкою оболонки, і центральна пустота забезпечена всередині внутрішнього перфорованого циліндра.

12. Ємність за п. 11, в якій зовнішній перфорований циліндр заміщений множиною жорстких перфорованих хордових, напівкруглих або С-подібних пластин або труб, сформованих такими пластинами в комбінації з жорсткими неперфорованими торцевими пластинами, які розташовуються навколо внутрішньої стінки оболонки для того, щоб забезпечити периферійну пустоту.

13. Ємність за п. 11 або п. 12, в якій зовнішній циліндр, або пластини, або труби, що визначають периферійну пустоту, мають секцію без перфорації, так, щоб потік через частину, що міститься в цій секції, був осьовим.

14. Ємність за будь-яким з пп. 7-13, в якому перфороване сито розміщене між матеріалом першого каталізатора і матеріалом другого каталізатора.

15. Ємність за будь-яким з пп. 7-14, в якій центральна пустота містить теплообмінник.

16. Спосіб для виконання каталітичної реакції шляхом пропускання технологічного текучого середовища через ємність за будь-яким з пп. 7-15, що містить матеріал першого каталізатора і матеріал другого каталізатора.

17. Спосіб за п. 16, в якому технологічне текуче середовище, що подається в ємність, є синтез-газом, а перший каталізатор і другий каталізатор вибираються з каталізаторів очищення синтез-газу або каталізаторів конверсії синтез-газу.

18. Спосіб за п. 17, в якому каталізатори конверсії синтез-газу вибираються з каталізаторів конверсії водяного газу, каталізаторів метанізації, каталізаторів синтезу метанолу або каталізаторів синтезу аміаку.

19. Спосіб за п. 18, в якому каталізатори конверсії водяного газу вибираються з мідноцинкових глиноземних низько- або середньотемпературних каталізаторів конверсії, що містять залізо високотемпературних каталізаторів конверсії або кислих каталізаторів конверсії, які містять кобальт.

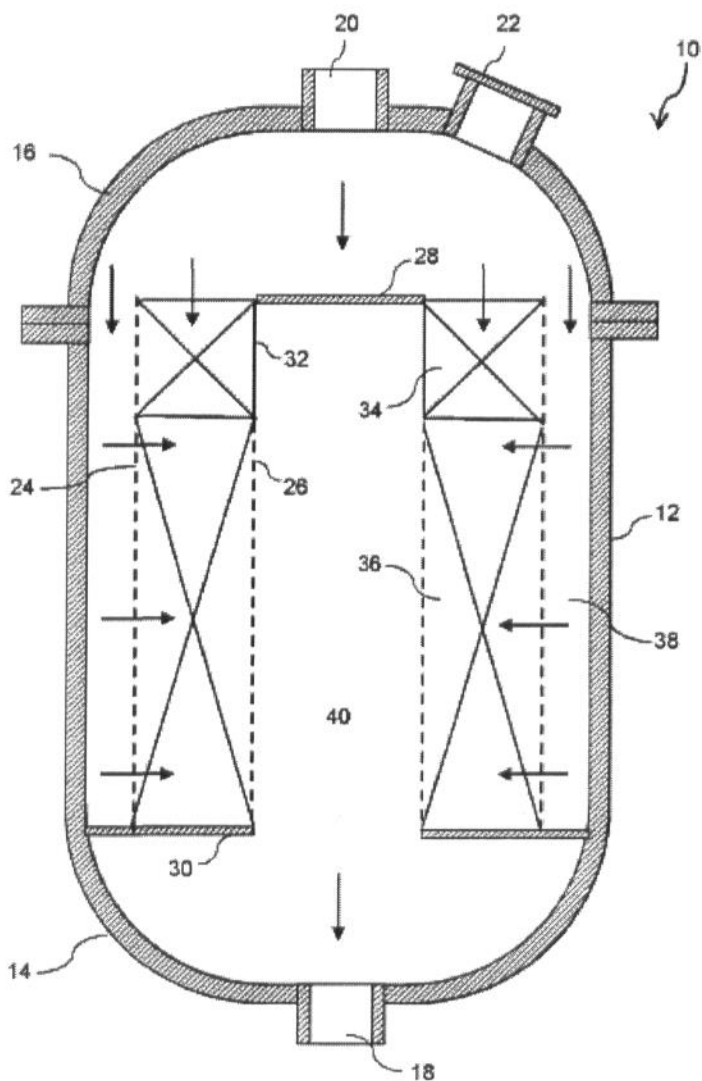
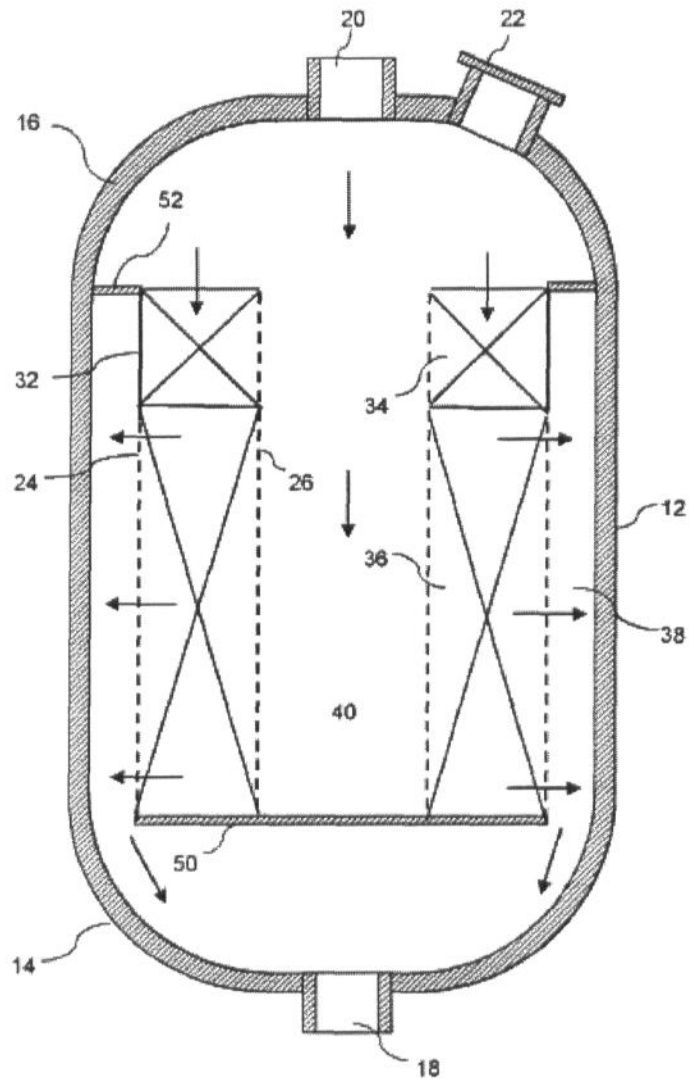


Fig. 1



Фіг. 2

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601