



УКРАЇНА

(19) UA (11) 32509 (13) C2

(51) 7 B01J8/04

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

## ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ЕКЗОТЕРМІЧНОГО ГЕТЕРОГЕННОГО СИНТЕЗУ І РЕАКТОР ДЛЯ ЙОГО ЗДІЙСНЕННЯ

(20) 93002222, 13.09.1993

(21) 4743466/ SU

(22) 07.03.1990

(24) 15.02.2001

(31) 876/89

(32) 09.03.1989

(33) CH

(46) 15.02.2001, Бюл. № 1, 2001 р.

(72) Зарді Умберто (ІТ), Пагані Джорджіо (ІТ)

(73) АММОНІА КАЗАЛЕ С.А. (CH), УМБЕРТО ЗАР-  
ДІ (ІТ)(56) 1. Фертилайзер Фокус. Октябрь 1987, с. 36 и  
39, 48.

2. Конференция по азоту Амстердам, 1986.

3. Патент Великобритании № 2132501, В 01 J 8/02,  
1984.

(57) 1. Способ экзотермического гетерогенного синтеза, включающий взаимодействие газообразных реагентов на нескольких каталитических слоях, наложенных друг на друга, отделенных один от другого и расположенных в реакционном пространстве, подачу газа, оставляющего один слой, через следующий слой, охлаждение вступивших в реакцию газов, оставляющих, по крайней мере, один из каталитических слоев, посредством газового теплообмена, сбор горячего, вступившего в реакцию газа из наиболее низко расположенного каталитического слоя в нижнем конце реакционного пространства, подачу горячих, вступивших в реакцию газов в верхний конец реакционного пространства, охлаждение газов в верхнем конце реакционного пространства путем косвенного теплообмена и отвод охлажденных, вступивших в реакцию газов из верхней части реакционного пространства, отличающийся тем, что охлаждение газов ведут путем косвенного теплообмена с водой в парогенераторе с получением водяного пара.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что поток вступающих в реакцию газов направляют через каждый из каталитических слоев направленным внутри их аксиально-радиальным потоком.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что проводят резкое охлаждение газов в верхней части первого слоя

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что проводят резкое охлаждение газов между первым и вторым каталитическими слоями

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что прореагировавшие газы, оставляющие второй каталитический слой, охлаждают путем косвенного теплообмена со свежим газом

6. Реактор для экзотермического гетерогенного синтеза, содержащий внешнюю оболочку, выполненную с противоположными верхним и нижним концами и имеющую входные отверстия для ввода свежего, не вступавшего в реакцию газа, множество каталитических слоев, наложенных друг на друга и отделенных один от другого, газовый теплообменник для охлаждения вступающих в реакцию газов, оставляющих, по крайней мере, один из каталитических слоев, и, по крайней мере, одно средство для резкого охлаждения, трубку, расположенную по центру каталитических слоев, соединяющую нижний и верхний концы оболочки, и средство для охлаждения горячих газов, вступивших в реакцию, расположенное в верхней части оболочки, отличающийся тем, что средство для охлаждения горячих газов, вступивших в реакцию, выполнено в виде парогенератора.

7. Реактор по п. 6, отличающийся тем, что два верхних каталитических слоя имеют вогнутые нижние части.

8. Реактор по п. 6, отличающийся тем, что, по меньшей мере, одно средство для резкого охлаждения расположено в верхней части первого слоя.

9. Реактор по п. 6, отличающийся тем, что второе средство для резкого охлаждения расположено между первым и вторым каталитическими слоями.

10. Реактор по п. 6, отличающийся тем, что газовый теплообменник размещен внутри, по крайней мере, одного из двух верхних каталитических слоев.

Изобретение относится к отрасли химической технологии, в частности, к способу экзотермического гетерогенного синтеза, в котором синтез-

газ протекает по последовательному ряду наложенных друг на друга, однако, отдельных один от другого каталитических слоев, заключенных внут-

(19) UA (11) 32509 (13) C2

ри того же самого реакционного пространства, весь вступающий в реакцию газ собирается в центральной зоне последнего нижнего каталитического слоя и отсюда таковой течет в направлении вверх к верхней части упомянутого пространства, внутри которой осуществляется теплообмен и образуется водяной пар.

Изобретение также имеет отношение к реакторам, для осуществления этого процесса, состоящим из выдерживающей высокое давление внешней оболочки, сетчатых корзин каталитических слоев, всех из них внутри одной и той же оболочки; гильзы и теплообменника. В производстве аммиака, удивительно большое количество тепла выделяется в реакции синтеза  $N_2 + 3H_2$ , которое, в основном, регенерируется для окончательной цели получения водяного пара, рециркулируемого, чтобы снизить потребление энергии.

Наиболее совершенная технология имеет тенденцию в направлении максимальной регенерации упомянутого синтез-тепла на самом возможном температурном уровне, поэтому, для этой цели, разрабатываются установки для синтеза и их основной компонент - реактор.

Реакторы, использовавшиеся в новых заводских установках, имеют несколько каталитических слоев с промежуточным резким охлаждением этого газа посредством косвенного обмена через теплообменники; более того, часть реакционного тепла удаляется с внешней охлаждающей жидкостью, такой как, например, вода, питающая паровой котел, или посредством генерации водяного пара перед последней стадией реакции, для того, чтобы обеспечивать возможность работы при самой высокой возможной температуре (регенерации тепла при максимальном температурном уровне), без каких-либо ограничений наибольшей возможной получаемой эффективности.

Максимальная температура и максимальный выход являются, фактически, противоположными требованиями, как достаточно полно показано относящимися к делу графиками, на которых показано, по оси абсцисс - концентрацию аммиака, а, по оси ординат - температуру газа.

Большинство конструкторов синтез-реакторов, в основном, отдают предпочтение реакторам с несколькими каталитическими слоями а, по меньшей мере, двух определенных частях, расположенных последовательно, для того, чтобы удовлетворять упомянутое выше требование относительно оптимального обмена реакционного тепла (при самом высоком температурном уровне), без ограничения максимального получаемого выхода [1]. В этом случае применяются две определенные части оборудования, первое из двух реакционных устройств, в основном, включает в себе два каталитических слоя с косвенным промежуточным резким охлаждением внутренним теплообменником, между тем как вторая часть в основном включает в себе одиночный каталитический слой. Теплообмен между этими двумя частями данной установки осуществляется вводом парового котла, чтобы получать водяной пар. Так обстоит дело с реактором Топсон Серии 250 (Серии 200 + Серии 50) и с реактором Юди, оба - с радиальным потоком газа в каталитических слоях [1].

Имеются реакторы из трех отдельных частей, каждая часть включает в себе каталитический слой с осевым газовым потоком, как в конструкции С. Ф. Брауна [2]. В этом случае образующий водяной пар котел вставляется между второй и третьей частями установки.

Согласно патенту С. Ф. Брауна [3] газообменное устройство между каталитическими слоями, обычно, удобно расположенными внутри реакторов, при, по меньшей мере, двух слоях внутри одной установки, располагается за пределами реакционного аппарата, непосредственно соединенным с нижней частью оболочки, заключающей в себе одиночный каталитический слой.

Чтобы свести к минимуму проблемы труб при высокой температуре, труба, соединяющая вышеупомянутый горизонтальный теплообменник с оболочкой, заключающей в себе каталитический слой, резко охлаждается свежим газом, поданным в реактор.

После предварительного нагрева газа свежей подачи, газ, оставляющий каталитический слой, оставляет теплообменник и питает устройство, заключающее в себе второй каталитический слой [2].

Проблема, решенная в упомянутом патенте С. Ф. Брауна [3], то есть, избегание контакта между доведенным до высокой температуры газом и трубами, соединяющими оболочку и теплообменник, не затрагивает реакторы с несколькими каталитическими слоями внутри отдельно взятого элемента устройства, т.к., как описано выше, газообменное устройство вставляется непосредственно внутрь самого реактора.

Согласно С. Ф. Брауну, проблема оптимального теплообмена решается сложным путем, посредством ввода парового котла, соединенного, посредством сложной системы трубопроводов, с самим реактором [2].

Все упомянутые выше установки, несмотря на то, что они решают термодинамическую проблему, являются очень сложными и, следовательно, очень дорогостоящими.

Реакторы для синтеза аммиака фактически работают при высоком давлении, в основном, не ниже 80 бар, а более часто между 130 и 250 барами и при высокой температуре (400-500°C). Соединительные трубы для различных узлов оборудования, необходимых согласно описанным выше чертежам и показанным схематически в упомянутых выше ссылочных материалах, работают в критических условиях (высокая температура газа между различными реакционными слоями) и, поэтому, обязательно должны производиться из специального материала и с высокой долговечностью, чтобы сводить к минимуму механическое напряжение, получающееся в результате теплового расширения. Несмотря на меры, предложенные в [3], эта проблема была решена недостаточно оптимально.

В упомянутом выше последнем патенте [3], автором предложен процесс и реактор с несколькими каталитическими слоями, который не обладает описанными выше недостатками, может производиться в виде одиночного узла и позволяет производить легкое удаление реакционного тепла между каталитическими слоями, а более конкрет-

но, перед последним каталитическим слоем с тем, чтобы достигать максимальной регенерации реакционного тепла на самом высоком температурном уровне, причем такое тепло подвергается теплообмену, например, с водой парового котла предварительного нагрева, или чтобы непосредственно образовывать водяной пар.

Горячий газ, вступающий в реакцию в последнем каталитическом слое, передается, через трубопровод, в основном, расположенный вдоль оси вертикального реактора, непосредственно к системе теплообмена (подогреватель или паровой котел), возвращаясь затем непосредственно к реактору через трубопровод, либо внутренний, либо внешний относительно упомянутого выше передающего трубопровода создавая воздушное пространство для прохождения через него газа, возвращающегося в реактор, упомянутый газ затем подается непосредственно в последний каталитический слой аксиально-радиальным, или радиальным потоком, либо центробежным, либо центростремительным. Упомянутый газ, после вступления в реакцию в последнем каталитическом слое, снова передается к центральной или внешней части реактора и затем оставляет таковой, выходя из нижней части реактора.

Эта система работает очень хорошо в реакторах, имеющих цилиндрическую оболочку с, по существу, постоянным диаметром, однако, может сталкиваться с некоторыми трудностями в реакторах, имеющих оболочку постепенно изменяемого диаметра.

Установлено что, особенно во время применения и модернизации реакторов узкопроходного типа (типа горлышка бутылки), является полезным вводить подогреватель или паровой котел внутри упомянутого узкого прохода, собирать вступающий в реакцию газ в центральной зоне последнего слоя, удалять его и посылать его в направлениях вверх и по центру к верхней части, или узкому проходу, где регенерируется его тепло.

Однако, описанные способ синтеза и реактор для его осуществления все еще обладали низкой экономичностью, как из-за перечисленных выше проблем, так и из-за сложности конструкции реактора.

В качестве прототипа выбран способ экзотермического гетерогенного синтеза, включающий взаимодействие газообразных реагентов на нескольких каталитических слоях, наложенных друг на друга, отделенных один от другого и расположенных в реакционном пространстве, подачу газа, оставляющего один слой, через следующий слой, охлаждение вступающих в реакцию газов, оставляющих, по крайней мере, один из каталитических слоев, посредством газового теплообмена, сбор горячего, вступающего в реакцию газа из наиболее низко расположенного каталитического слоя в нижнем конце реакционного пространства, подачу горячих, вступающих в реакцию газов в верхний конец реакционного пространства, охлаждение газов в верхнем конце реакционного пространства путем косвенного теплообмена и отвод охлажденных, вступающих в реакцию газов из верхней части реакционного пространства [3].

В качестве прототипа-реактора для осуществления описанного выше способа выбран

реактор для экзотермического гетерогенного синтеза, содержащий внешнюю оболочку, выполненную с противоположными верхним и нижним концами и имеющую входные отверстия для ввода свежего, не вступающего в реакцию газа, множество каталитических слоев, наложенных друг на друга и отделенных один от другого, газовый теплообменник для охлаждения вступающих в реакцию газов, оставляющих, по крайней мере, один из каталитических слоев, и, по крайней мере, одно средство для резкого охлаждения, трубку, расположенную по центру каталитических слоев, соединяющую нижний и верхний концы оболочки, и средство для охлаждения горячих газов, вступающих в реакцию, расположенное в верхней части оболочки [3].

Недостатками рассмотренных выше способов синтеза и реакторов для их осуществления является недостаточная экономичность экзотермического гетерогенного синтеза.

Задача изобретения заключается в повышении экономичности способа экзотермического гетерогенного синтеза и реактора для осуществления такого синтеза.

Поставленная задача повышения экономичности способа достигается тем, что известный способ экзотермического гетерогенного синтеза включает дополнительный прием, выражающийся в том, что охлаждение газов ведут путем косвенного теплообмена с водой в парогенераторе с получением водяного пара, кроме того: поток вступающих в реакцию газов направляют через каждый из каталитических слоев направленным внутрь их аксиально-радиальным потоком; проводят резкое охлаждение газов в верхней части первого каталитического слоя, или проводят резкое охлаждение газов между первым и вторым каталитическими слоями.

Кроме того, поставленная задача может быть решена тем, что прореагировавшие газы, оставляющие второй каталитический слой, охлаждают путем косвенного теплообмена со свежим газом.

Поставленная перед изобретением задача повышения экономичности реактора, связанного с заявляемым способом единым изобретательским замыслом, также была достигнута путем того, что в известном реакторе для экзотермического гетерогенного синтеза установлено дополнительное средство для охлаждения горячих газов, вступающих в реакцию, выполнено в виде парогенератора;

кроме того: два верхних каталитических слоя выполнены с вогнутыми нижними частями; по меньшей мере, одно средство для резкого охлаждения расположено в верхней части первого слоя, или второе средство для резкого охлаждения расположено между первым и вторым каталитическими слоями.

Одним из вариантов достижения задачи является размещение газового теплообменника внутри, по крайней мере, одного из двух верхних каталитических слоев.

Описанное техническое решение позволяет добиться повышения экономичности при производстве аммиака, метанола за счет того, что в заявляемом изобретении проведены изменения в

направлении потоков газа в каталитических слоях, а также за счет более продуктивной утилизации тепла, образующегося при получении газа. Так, поток вступающего в реакцию газа, проходя последовательно через первый, второй, а затем и третий каталитический слой, собирается в нижней части реактора.

Нормальное технологическое протекание реакции (без перегрева газа выше критического уровня) в первом и втором каталитических слоях обеспечивается за счет средства резкого охлаждения (охлаждающий газ и оборудование для его подвода к месту реакции), а также за счет установленного в пределах этих слоев теплообменника. Очень горячий газ, собирающийся в нижней части реактора (после реакции на третьем слое), подается установленной по центру реактора трубой в верхнюю его часть, где размещен дополнительный теплообменник (парогенератор или регенератор тепла). Этот парогенератор, снабжаемый водой, текущей внутри труб, обдувается вне труб потоком очень горячего воздуха, подаваемым по центральной трубе из нижней части реактора. Это обеспечивает получение в парогенераторе пара, который выпускают из выпускной трубы, расположенной напротив впуска воды. Здесь следует отметить, что если на верхних корзинах с катализатором (первый и второй слои) реакция интенсивна и сильна, что вызывает необходимость регулирования температуры посредством двух средств быстрого охлаждения (прямой обмен), и косвенного теплообменника, расположенного аксиально по всей высоте двух верхних слоев, то в третьем слое реакция протекает медленнее. Поэтому там нет необходимости в регулировании температуры, причем третий, самый нижний слой выполнен намного длиннее для того, чтобы дать возможность и время газу, еще не вступившему в реакцию, претерпеть полное преобразование.

Новизна заявляемого изобретения заключается в применении регенератора тепла (парогенератора), устанавливаемого в верхней части реактора и снабжаемого всеми вступающими в реакцию газами, собираемыми в нижней части и забираемыми в верхнюю часть реактора через центральную трубу. Кроме того, в заявляемом изобретении для обеспечения предварительного нагрева воздуха, необходимого для нормального протекания реакции (устройство для нагревания воздуха имеется в прототипе), и вступающего первоначально в реакцию, в реакторе размещен теплообменник в пределах и поверх двух верхних корзин с катализатором. (В реакторе-прототипе регенерация тепла не была предусмотрена, там холодный газ направляется вверх через периферийные промежутки между оболочкой и гильзой).

Таким образом, предложенные в заявляемом изобретении технические решения позволяют повысить экономичность получения аммиака или метанола.

На представленном чертеже изображен заявляемый реактор для экзотермического гетерогенного синтеза в осевом разрезе.

Заявляемый реактор содержит внешнюю оболочку 1 с днищем 2, в котором имеется ввод для подачи свежего (чистого) газа 3, входящим от нижней части реактора и текущим через него от

нижней части к верхней части воздушного пространства между внутренней стенкой оболочки 1 и наружной стенкой гильзы (наполнительного патрона) 4, смонтирована внутри оболочки 1 для понижения до минимума температуры оболочки. В гильзе 4 расположены сетчатые корзины с первым 5, вторым 6 и третьим 7 каталитическими слоями. Нижние части двух каталитических сетчатых корзин 5 и 6 имеют обратную кривизну, в сравнении с кривизной нижней части третьего слоя 7.

Слои 5, 6 и 7 имеют наружные цилиндрические перфорированные стенки 8, 9 и 10 соответственно. Слой 5 имеет внутреннюю цилиндрическую стенку 11 с меньшей неперфорированной верхней частью 12 и перфорированной нижней частью 13. Слои 6 и 7 имеют внутреннюю стенку с неперфорированной верхней меньшей частью 14 и 16, а также с перфорированной нижней большей частью 15 и 17. Гильза 4 размещена соосно оболочке 1 так, что между ее наружной стенкой и внутренней стенкой оболочки 1 имеется зазор 18.

В центре реактора в пределах первой и второй корзин со слоями катализатора 5 и 6 установлен теплообменник 19, между наружной стенкой которого и внутренней стенкой слоев 5 и 6 имеются центральные кольцевые зоны соответственно 20 и 21.

В верхней части реактора размещен ввод 22 подачи газа для системы, обеспечивающей быстрое охлаждение верхней части первого слоя катализатора 5. Ввод системы питания свежим газом 23 теплообменника 19 смонтирован в верхней части зазора 18. Труба этой системы проходит аксиально внутри слоев 5 и 6 и заканчивается коллектором 24, который смонтирован в нижнем основании теплообменника 19.

Выход охлаждающего газа, поступающего через ввод 22, осуществляется через коллектор 25, смонтированный на границе между неперфорированной частью 12 и перфорированной частью 13 внутренней стенки 11 первого слоя 5.

Перфорированная часть 17 внутренней стенки третьего слоя 7 образует центральное кольцевое пространство 26, в которое вмонтирована труба 27, проходящая в центре реактора внутри теплообменника 19, сообщаясь с теплообменником (парогенератором) 28. Последний смонтирован в верхней узкой части 29 оболочки 1 так, что он представляет цельную часть с указанной оболочкой, продолжение которой он представляет, в то время как гильза 4 закрывается в позиции 30 на нижней части теплообменника 28. Теплообменник может представлять собой парогенератор: подогреватель для воды или котел, генерирующий водяной пар.

Впуск для воды 31 и выпуск водяного пара 32, расположенного напротив впуска 31, смонтированы в верхней части парогенератора 28.

Вывод газового продукта 33 расположен в нижней части горловины реактора. В верхней части оболочки 1 вмонтирован ввод газа 34 для подачи в пространство над корзиной с катализаторами.

Реактор работает следующим образом.

Свежий газ, поступающий в реактор через ввод 3, проходит по зазору 18 в верхнюю часть 29 оболочки 1 для понижения до минимума температуры оболочки.

Газ, поступающий через ввод 34 в пространство над корзиной с первым слоем катализатора 5, проходит потоком в осевом направлении через меньшую верхнюю часть слоя 5, определенную высотой неперфорированной части 12 внутренней стенки 11 слоя 5 и радиальным потоком через большую часть, определенную высотой перфорированной части 13 стенки 11 первого слоя 5, а также через перфорированную наружную стенку 8.

Охлаждающий газ подают через ввод 22 посредством коллектора 25 вовнутрь первого слоя 5.

Газ, вступивший в реакцию на первом слое 5, собирается в центральной кольцевой зоне 20, откуда он проникает аксиально и радиально вовнутрь второго слоя 6.

Газ, вступивший в реакцию на втором слое 6, собирается в центральной кольцевой зоне 21. Отсюда после теплообмена со свежим газом, поступающим из верхней части 29 оболочки 1 через ввод 23 и коллектор 24, в теплообменнике 19, он проходит на третий и последний слой 7, через который газ протекает, как аксиально, так и радиально, собираясь, согласно основному признаку изобретения, в центральном кольцевом пространстве 26. Отсюда прореагировавший газ направляется посредством трубы 27 к верхней части оболочки 1 (горловине реактора), где располагается теплообменник (парогенератор) 28, имеющий трубы с водой, которая поступает в них через впуск 31. Высокая температура поступающих газов к теплообменнику (парогенератору) 28 обеспечивает получение водяного пара, который выпускают через выпуск 32.

Газовый продукт, полученный в результате гетерогенной синтеза, выводят из реактора через вывод 33.

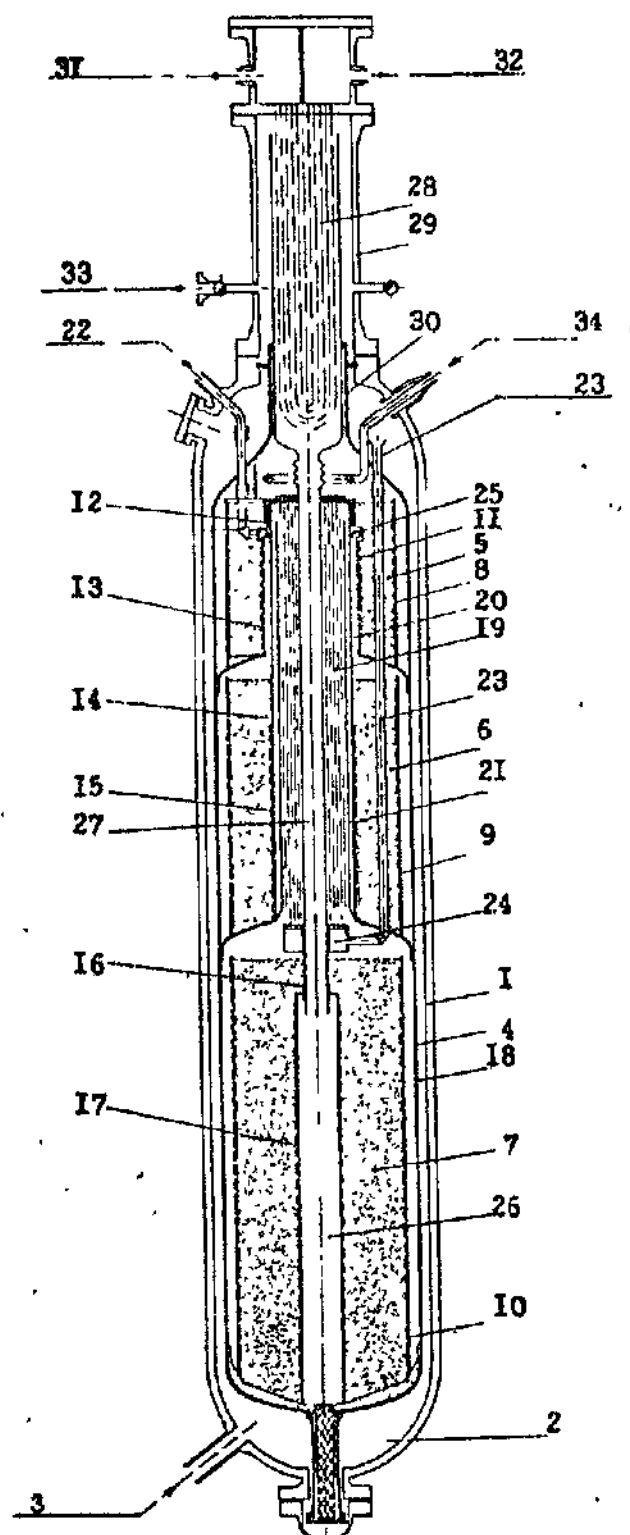
Конструкция реактора с парогенератором позволяет решать задачу максимального регенерирования тепла в новых высокопроизводительных реакторах.

Такое решение оказалось наилучшим для модернизации на месте все еще находящихся в эксплуатации более надежных и, в основном, старых реакторов Кэллога узкопроходного типа. Заявляемое изобретение может быть успешно исполь-

зовано в названных реакторах, т.к. сохраняется типовая схема узкопроходного реактора Кэллога: внутри реактора три каталитических слоя 5, 6 и 7 взаимодействуют с системой быстрого охлаждения 22, 25 и теплообменником 19 (альтернативно, двумя теплообменниками), паровой котел (например, штыкового или шпилечного типа) устанавливают в узкопроходной части 29, размеры ширины старого и громоздкого реактора Кэллога (например, вн. диаметр = 2946 мм) сохраняются и перевернутые в обратную сторону нижние части придают первому и второму слоям, чтобы обеспечить максимальные давление и эффективность катализатора при малой гранулометрии. Экспериментально было подтверждено, что у реактора, построенного в соответствии с изобретением, с производительностью 1000 МТД (метрических тонн в день), при абсолютном давлении 140 бар, исходном газе при температуре 218°C и объеме катализатора (при гранулометрии между 1,5 и 3 мм), регенерация тепла в подогревателе котловой воды и паровом котле 28 может достигать порядка 634000 ккал/метр-тону аммиака, равная производству примерно 1170 кг/метр.тону водяного пара при 110 атмосферах, начиная от котловой воды при 150°C.

Таким образом, использование заявляемого изобретения позволяет не только повысить экономичность синтеза получения аммиака (метанола) для вновь строящихся реакторов, но и получить дополнительные преимущества, возникающие из возможности модернизации, получения возможности сохранения конфигурации и компоновки узкопроходных реакторов, хорошо известных из-за их простоты, надежности, эффективности и низких затрат, что суммарно повышает экономичность получения аммиака и метанола.

Вместе с преимуществами, получающимися от регенерации тепла, также имеет место дальнейшее преимущество, возникающее из возможности получения способности сохранения конфигурации и компоновки узкопроходных реакторов, хорошо известных за их простоту, надежность, эффективность и низкие затраты.



Тираж 50 экз

Відкрите акціонерне товариство «Патент»  
 Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101  
 (03122) 3 - 72 - 89 (03122) 2 - 57 - 03