УКРАЇНА

(19) UA (11) 121692 (13) C2

(51) МПК
C01B 3/16 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **a 2018 05842**

(22) Дата подання заявки: **14.10.2016**

(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **10.07.2020**

(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **1519139.8**

(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **29.10.2015**

(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: **GB**

(41) Публікація відомостей про заявку: **10.08.2018, Бюл.№ 15**

(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **10.07.2020, Бюл.№ 13**

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору PCT: **PCT/GB2016/053180, 14.10.2016**

(72) Винахідник(и):
Карасс Девід (GB),
Джермані Габріель (GB),
Маклеод Норман (GB)

(73) Власник(и):
ДЖОНСОН МЕТТІ ПАБЛІК ЛІМІТЕД КОМПАНІ,
5th Floor, 25 Farringdon Street, London EC4A 4AB, United Kingdom (GB)

(74) Представник:
Кузьменко Сергій Юрійович, реєстр. №283

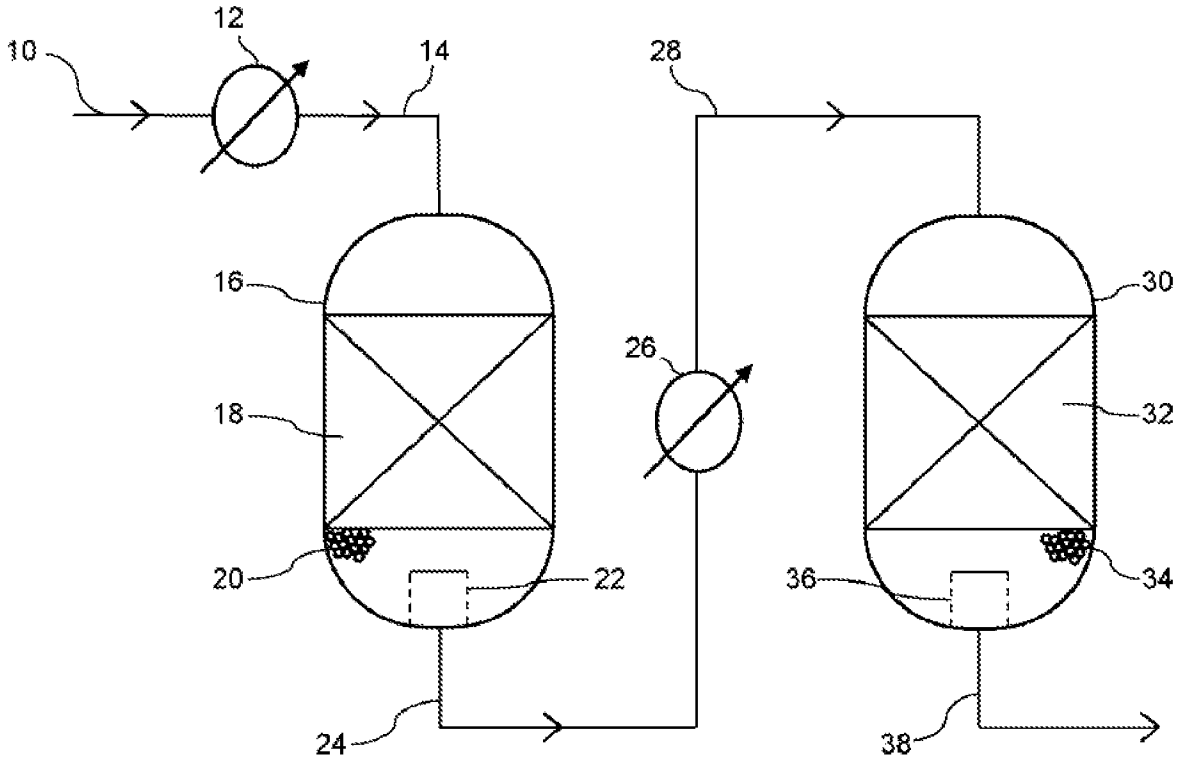
(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
US 3922337 A, 25.11.1975
US 4721611 A, 26.01.1988
GB 1357335 A, 19.06.1974
WO 03/002452 A1, 09.01.2003

(54) СПОСІБ КОНВЕРСІЇ ВОДЯНОГО ГАЗУ

(57) Реферат:

Описаний спосіб підвищення вмісту водню в суміші синтез-газу, що містить водень, оксиди вуглецю і пару, який включає стадії, на яких: (i) пропускають суміш синтез-газу при температурі на вході в діапазоні 300-450 °C над першим каталізатором конверсії водяного газу, розміщеним у першому резервуарі конверсії, з утворенням першої суміші конвертованого газу, і (ii) пропускають першу суміш конвертованого газу при температурі на вході в діапазоні 170-300 °C над другим каталізатором конверсії водяного газу, розміщеним у другому резервуарі конверсії, з утворенням другої суміші конвертованого газу, при цьому другий каталізатор конверсії водяного газу містить мідь, а в першому резервуарі конверсії є сорбуючий матеріал, призначений для уловлювання забруднюючих галогенів, розташований по потоку нижче першого каталізатора конверсії водяного газу.

UA 121692 C2



ФІГ. 1

Даний винахід стосується процесів конверсії водяного газу.

Процеси конверсії водяного газу добре розроблені як засіб збільшення вмісту водню й/або зменшення вмісту монооксиду вуглецю в синтез-газі, що виробляється за допомогою парового риформінгу, часткового окиснення і газифікації вуглеводневої і вуглецевмісної сировини. Реакція може бути представлена наступним чином:

$H_2O+CO \leftrightarrow H_2+CO_2$.

Ця реакція помірно екзотермічна, і сприятлива рівновага досягається при низьких температурах. Однак, для досягнення прийнятного ступеня конверсії в багатьох випадках процеси конверсії водяного газу здійснюють у дві або більше стадій з використанням різних каталізаторів. Так, залізовмісні каталізатори одержали широке розповсюдження як, так звані, каталізатори високотемпературних процесів конверсії (high-temperature-shift-HTS) водяного газу в комбінації з каталізаторами середньотемпературних (MTS) і низькотемпературних (LTS) процесів конверсії водяного газу, які звичайно, залежно від вимог процесу, основані на міді. Звичайно, каталізатор HTS забезпечується у вигляді нерухомого шару в першому резервуарі конверсії водяного газу, а каталізатори MTS або LTS розташовують у вигляді нерухомих шарів у другому резервуарі конверсії водяного газу нижче по потоку від першого резервуара. Через екзотермічну природу реакції конверсії водяного газу, між першим і другим резервуарами конверсії водяного газу частково конвертований газ, як правило, трохи охолоджують.

Термін служби цих каталізаторів значною мірою визначається отруєнням сполуками сірки і галогенів, що приносяться з сировиною. Зокрема, мідевмісні каталізатори чутливі до отруєння хлоридами, такими як HCl, присутніми у вихідному газі.

Здатність мідевмісних каталізаторів витримувати вплив отруйних хлоридів може бути підвищена шляхом додавання належної кількості лужних сполук. Однак, існує можливість вимивання розчинних сполук або їх перерозподілу у шарі каталізатора в позаштатних умовах, що викликають конденсацію.

Були здійснені спроби розміщення спеціальних нерозчинних захисних матеріалів на вході шару LTS з метою уловлювання хлоридів, що надходять. Наприклад, в US 3922337 описаний спосіб виробництва водню, який включає приведення монооксиду вуглецю в контакт із парою над твердим матеріалом з більш основними властивостями, ніж у оксиду цинку, і, потім, над каталізатором низькотемпературної конверсії. У цьому випадку захисним матеріалом був підлужений оксид алюмінію або переважно шар каталізатора низькотемпературної конверсії, що складається із двох частин, вхідна частина якого містить луг у кількості, що перевищує межу, звичайну для каталізаторів низькотемпературної конверсії.

Однак, ці рішення не були визнані ефективними в сучасних робочих умовах. Зокрема, оскільки виробники намагаються наблизити умови на каталізаторах LTS до точки роси, є потреба в способі, який дозволяє зменшити ризик повторного осадження розчинних компонентів у мідевмісних каталізаторах.

Отже, винаходом забезпечується спосіб підвищення вмісту водню в суміші синтез-газу, що містить водень, оксиди вуглецю і пару, який включає стадії, на яких:

(i) пропускають суміш синтез-газу при температурі на вході в діапазоні 300-450 °C над першим каталізатором конверсії водяного газу, розміщеним у першому резервуарі конверсії, з утворенням першої суміші конвертованого газу, й

(ii) пропускають першу суміш конвертованого газу при температурі на вході в діапазоні 170-300 °C над другим каталізатором конверсії водяного газу, розміщеним у другому резервуарі конверсії, з утворенням другої суміші конвертованого газу,

при цьому другий каталізатор конверсії водяного газу містить мідь, а в першому резервуарі конверсії є сорбуючий матеріал, призначений для уловлювання забруднюючих галогенів, розташований по потоку нижче першого каталізатора конверсії водяного газу.

Винахід відступає від звичайної практики, відповідно до якої шари, що захищають від хлоридів, не розміщують у першому резервуарі конверсії через побоювання, що вони можуть бути неефективними. Даний винахід дозволяє подолати проблеми, властиві процесам відомого рівня техніки. Зокрема, виключається ризик конденсації і обумовлене ним забруднення другого каталізатора конверсії водяного газу.

Відповідно до даного винаходу, синтез-газ може являти собою будь-який синтез-газ, що містить водень і оксиди вуглецю, наприклад водень, що містить монооксид вуглецю і діоксид вуглецю, одержаний у результаті каталітичного парового риформінгу, автотермічного риформінгу або вторинного риформінгу вуглеводневої сировини, такої як природний газ або нафта, або в результаті газифікації вуглецевмісної сировини або біомаси, наприклад вугілля або біомаси. У суміші синтез-газу може бути присутній азот. Вміст монооксиду вуглецю в синтез-газі, що направляється на перший каталізатор конверсії водяного газу, може належним

чином становити від 5 до 30 % мол. у перерахуванні на сухий газ, однак можуть бути використані більш активні синтез-гази з вмістом монооксиду вуглецю до приблизно 70 % мол. у перерахуванні на сухий газ. Під "сухим газом" розуміється склад газової суміші без урахування вмісту пари.

Переважно, синтез-газ одержують шляхом парового риформінгу потоку вуглеводнів, що містить метан.

Якщо потрібно, синтез-газ може бути охолоджений до температури на вході в перший резервуар конверсії водяного газу. Може бути використаний будь-який придатний теплообмінник, однак, звичайно, охолодження може бути здійснене за допомогою котла-утилізатора, необов'язково, з одним або декількома подальшими теплообмінниками, які можуть використовуватися для нагрівання води або технологічних газових потоків.

Для проведення реакції конверсії водяного газу в синтез-газі повинна міститися достатня кількість пари. Якщо синтез-газ, одержаний за допомогою таких процесів як паровий риформінг, може містити достатньо пари, то активні синтез-гази, як правило, характеризуються дефіцитом пари, і пару до них потрібно додавати. Якщо потрібне додавання пари, пара може бути введена шляхом прямої інжекції або іншими засобами, наприклад за допомогою сатуратора або відпарної колони. Кількість пари, бажано, регулюють так, щоб об'ємне відношення загальна кількість пари:синтез-газ у вихідній суміші синтез-газу, що подається на перший каталізатор конверсії водяного газу, лежало в діапазоні від 0,3:1 до 4:1, переважно у діапазоні від 0,3:1 до 2,5:1.

Переважно, спосіб здійснюють при підвищеному тиску, що лежить у діапазоні 1-100 бар абс., більш переважно 15-50 бар абс.

Суміш синтез газу пропускають при температурі на вході в діапазоні 300-450 °С над першим каталізатором конверсії водяного газу, розташованим у першому резервуарі конверсії, з одержанням першої суміші конвертованого газу. Отже, перший каталізатор конверсії водяного газу може бути каталізатором високотемпературної конверсії. Для каталізаторів високотемпературної конверсії температура на вході становить переважно 300-380 °С, більш переважно 310-350 °С, при якій забезпечуються максимальні параметри каталізатора протягом тривалого періоду часу. Процес конверсії в першому резервуарі конверсії переважно проводять адіабатично без охолодження шару каталізатора, хоча, якщо потрібно, деяке охолодження може бути застосоване, наприклад, шляхом пропускання охолоджувальної води під тиском по трубках, розташованих у шарі каталізатора. Температура на виході з першого резервуара конверсії становить переважно ≤500 °С, більш переважно ≤475 °С із метою максимального збільшення терміну служби і параметрів роботи каталізатора.

Перша суміш конвертованого газу, якщо потрібно, може бути охолоджена до температури на вході другого резервуара конверсії. Охолодження може бути здійснене за допомогою будь-якого придатного теплообмінника. Наприклад, охолодження може бути здійснене шляхом утворення пари або нагрівання води або шляхом теплообміну з газом, що подаєтеся на конверсію, або іншим потоком газу, таким як потік вуглеводневої сировини або потік газоподібного продукту процесу конверсії або подальшого технологічного процесу.

Першу суміш конвертованого газу пропускають при температурі на вході в діапазоні 170-300 °С над другим каталізатором конверсії водяного газу, розташованим у другому резервуарі конверсії, з утворенням другої суміші конвертованого газу. Перший каталізатор конверсії водяного газу і другий каталізатор конверсії водяного газу відмінні один від одного. Відповідно до даного винаходу, другий каталізатор конверсії водяного газу містить мідь, яка при використанні знаходиться у відновленому стані.

Другий каталізатор конверсії водяного газу може являти собою мідевмісний каталізатор низькотемпературної конверсії водяного газу.

У процесі низькотемпературної конверсії другий каталізатор конверсії водяного газу може функціонувати в адіабатичних умовах, або в ізотермічних процесах може бути застосоване охолодження.

У процесі низькотемпературної конверсії газ, що містить монооксид вуглецю (переважно ≤4 % об./об. у перерахуванні на сухий газ) і пару (у молярному відношенні кількості пари до загальної кількості сухого газу, звичайно, у діапазоні від 0,1 до 1,5), подають, звичайно, при температурі на вході в діапазоні 170-300 °С, переважно 170-250 °С, найбільш переважно 170-200 °С у резервуар конверсії і пропускають над мідевмісним каталізатором в адіабатичному нерухомому шарі з температурою на виході, звичайно, в діапазоні від 200 до 360 °С під тиском переважно у діапазоні 15-50 бар абс. На виході вміст монооксиду вуглецю в другій суміші конвертованого газу звичайно лежить у діапазоні від 0,1 до 1,0 %, зокрема менше 0,5 % об./об., у перерахуванні на сухий газ.

При, так званій, ізотермічній конверсії мідевмісний каталізатор використовують у контакті з теплообмінними поверхнями. Холодоагентом, як правило, є вода під таким тиском, що має місце часткове або повне випаровування. Придатним тиском є тиск від 15 до 500 бар абс., і одержувана пара може бути використана, наприклад, для приведення в дію турбіни, як технологічна пара для реакції конверсії або на попередній технологічній стадії, на якій одержують вихідний газ для конверсії. Вода може знаходитися в трубках, оточених каталізатором, або навпаки. Температура на вході каталізатора конверсії водяного газу може лежати в діапазоні 200-300 °С, температура на виході ізотермічного каталізатора конверсії може бути вище або нижче, ніж температура на вході, залежно від необхідності.

Можуть бути використані будь-які придатні каталізатори конверсії водяного газу, активні при температурі на вході першого і другого резервуарів конверсії водяного газу.

Перший каталізатор конверсії водяного газу в першому резервуарі конверсії може являти собою каталізатор високотемпературної конверсії, що включає один або декілька оксидів заліза, стабілізованих оксидом хрому й/або оксидом алюмінію, який може, необов'язково, містити оксид цинку і одну або декілька сполук міді. Можуть бути використані звичайні промотовані оксидом хрому магнетитні каталізатори. Каталізатори конверсії водяного газу, що складаються з оксиду заліза і оксиду хрому, звичайно виготовляють шляхом осадження сполук заліза і хрому (які розкладаються до оксидів при нагріванні) з розчину солей заліза і хрому шляхом додавання належного лужного реагенту, наприклад карбонату або гідроксиду натрію. Одержаний осад потім промивають, сушать, випалюють і гранулюють із одержанням гранул прекурсору каталізатора. Прекурсор характеризується переважно вмістом оксиду заліза (вираженим як Fe_2O_3) від 60 до 95 % ваг. Переважно, атомне відношення заліза до хрому в прекурсорі лежить у діапазоні від 6 до 20, особливо переважно від 8 до 12. Прекурсор може містити оксиди інших металів, наприклад алюмінію, марганцю або особливо переважно міді. Особливо переважні прекурсори характеризуються атомним відношенням заліза до міді від 10:1 до 100:1. Перед використанням у реакції конверсії гранули піддають впливу відновлювальних умов, при цьому оксид заліза відновлюється до магнетиту (Fe_3O_4), а який-небудь присутній триоксид хрому відновлюється до сесквіоксиду (Cr_2O_3). Таке відновлення часто проводять у реакторі, де повинна проводитися реакція конверсії водяного газу. Активність каталізатора може бути суттєво підвищена шляхом введення в гранули прекурсору каталізатора частинок з аспектним відношенням щонайменше 2 і максимальним розміром щонайменше 5000 Å (500 нм), переважно менше 15000 Å (1500 нм). Переважно промотований хромом магнетитний каталізатор включає голчасті частинки оксиду заліза. Подібні композиції каталізатора описані в US 5656566. Як альтернатива, може виявитися бажаним, щонайменше частково, замінити оксид хрому в першому каталізаторі конверсії водяного газу на основі заліза оксидом алюмінію або іншим стабілізуючим оксидом. Також належним чином можуть бути присутні оксид цинку і мідь. Подібні каталізатори описані, наприклад, в EP 2237882.

Як альтернатива, перший каталізатор конверсії водяного газу в першому резервуарі конверсії може містити композицію оксид цинку/оксид алюмінію з домішками металу. Наприклад, належний каталізатор містить оксиди цинку і алюмінію поряд з одним або декількома промоторами, вибраними з Na, K, Rb, Cs, Cu, Ti, Zr, рідкісноземельних елементів і їх сумішей. Подібні каталізатори описані, наприклад, в EP 2924002.

Каталізатор конверсії водяного газу в другому резервуарі конверсії може являти собою каталізатор конверсії водяного газу на основі міді, переважно каталізатор, що містить мідь і оксид цинку. Коли каталізатор конверсії водяного газу містить мідь і оксид цинку, не має потреби в зміні їх співвідношення відносно раніше запропонованого або використаного, наприклад, до приблизно 70 % міді в перерахуванні на атоми металу відносно загального вмісту міді і цинку, особливо 10-50 % міді. Звичайно мідь присутня в надлишку відносно цинку, зокрема, до співвідношення приблизно 6:1 у перерахуванні на атоми, звичайно приблизно від 1,5 до 2,5. Належні каталізатори конверсії і низькотемпературні процеси з їх використанням описані в патенті Великобританії 1131631. Переважні другі каталізатори конверсії водяного газу містять мідь, оксид цинку і оксид алюмінію. Способи одержання таких каталізаторів описані, наприклад, в EP 2049249, EP 2599541, EP 1487578, EP 2240273 і EP 2442904. Як і у випадку залізовмісних каталізаторів високотемпературної конверсії, каталізатори конверсії водяного газу на основі міді звичайно постачаються в оксидній формі і перед використанням оксид міді відновлюють відновлювальним газом до металевої міді. Відновлення часто проводять у реакторі, де повинна проводитися реакція конверсії водяного газу.

Переважно перший каталізатор конверсії водяного газу в першому резервуарі конверсії є каталізатором високотемпературної конверсії, більш переважно залізовмісним каталізатором високотемпературної конверсії. Придатними каталізаторами високотемпературної конверсії

водяного газу є Katalco™ 71-5 і Katalco™ 71-6, що виробляються Johnson Matthey PLC.

Переважно другий каталізатор конверсії водяного газу в другому резервуарі конверсії є мідевмісним каталізатором низькотемпературної конверсії водяного газу. Придатними мідевмісними каталізаторами низькотемпературної конверсії водяного газу є Katalco™ 83-3 і Katalco™ 83-3X, що виробляються Johnson Matthey PLC.

Переважно процес конверсії водяного газу проводять адіабатично в першому і другому резервуарах конверсії.

Відповідно до даного винаходу, у першому резервуарі конверсії є сорбуючий матеріал, призначений для уловлювання домішок галогенів, розташований по потоку нижче першого каталізатора конверсії водяного газу. Під терміном "сорбент" розуміється як адсорбент, так і абсорбент.

Сорбуючий матеріал може відповідати описаному в згаданому вище US 3922337. Так, сорбуючий матеріал може являти собою будь-який твердий матеріал з більш основними властивостями, ніж у оксиду цинку. Твердий матеріал з більш основними властивостями, ніж у оксиду цинку, належним чином може являти собою основну сполуку будь-якого елемента IA-групи або IIA-групи Періодичної системи елементів (відмінного від берилію) або будь-якого іншого елемента, такого як марганець, що утворює сполуки з достатньо основними властивостями. Переважно, ця сполука повинна бути оксидом, гідроксидом або карбонатом, щоб не вводити в реакційну систему побічні продукти, що заважають. Оскільки кількість присутнього галогену і кількість, необхідна для отруєння каталізатора, надзвичайно малі, часто достатньо використовувати сполуку лужного металу або лужноземельного металу або адсорбуючий комплекс неорганічного полімеру, такого як глина, або навіть іонообмінну смолу. Яку основну сполуку використовувати, залежить від того, як твердий основний матеріал приводиться в контакт із газом, що містить монооксид вуглецю і пару. Дуже зручно використовувати основний матеріал у вигляді композиції, у якій він нанесений на матеріал-основу. Матеріал-основа переважно має помірну питому площу поверхні (тобто 5-200 $м^2/г$). Так, сорбуючий матеріал переважно включає щонайменше один компонент із оксиду натрію, карбонату натрію, оксиду калію або карбонату калію, нанесений на матеріал-основу, такий як оксид алюмінію, оксид кремнію, оксид титану, оксид цирконію, оксид церію, оксид магнію або оксид цинку або їх суміш; або вогнетривкий цемент, такий як алюмінат кальцію або алюмінат магнію. Концентрація лужного металу лежить у діапазоні переважно від 0,1 до 10 % ваг., більш переважно від 0,5 до 5 % ваг. у перерахуванні на оксид натрію або оксид калію.

Переважним сорбуючим матеріалом є підлужений вогнетривкий цемент, такий як алюмінат кальцію, що містить оксид натрію або містить оксид калію. Як альтернатива, може бути використаний оксид алюмінію, що містить оксид натрію або містить оксид калію, такий як альфа-оксид алюмінію. Переважними є сорбуючі матеріали, що містять калій. Належна кількість калію, виражена як K_2O, становить від 0,5 до 5 % ваг.

Без зв'язку з якою-небудь теорією вважають, що лужний метал вступає в реакцію із забруднюючими хлоридами з утворенням хлориду лужного металу. Несподівано було виявлено, що ефективними для цієї реакції є умови на виході із шару першого каталізатора конверсії водяного газу.

Сорбуючий матеріал повинен ефективним чином уловлювати забруднюючі галогени, зокрема хлориди, присутні в першій суміші конвертованого газу, такі як HCl. Переважно, вміст хлориду в першій суміші конвертованого газу зменшується від кількості, що лежить у діапазоні 1-100 частин на мільярд за об'ємом, до кількості $\leq$0,5 частини на мільярд за об'ємом.

Присутність сорбуючого матеріалу в першому резервуарі конверсії по потоку після першого каталізатора конверсії водяного газу забезпечує зменшення вмісту забруднюючих галогенів у потоці, що надходить на мідевмісний другий каталізатор конверсії водяного газу, і, тим самим, збільшення строку його служби. Розміщення сорбуючого матеріалу в першому резервуарі конверсії з більш високою температурою знижує ризик конденсації на сорбуючому матеріалі й, отже, знижує ризик забруднення другого каталізатора конверсії водяного газу розчинними в конденсаті компонентами.

Звичайно, перший резервуар конверсії включає циліндричну обичайку з куполоподібними кінцями. Резервуар звичайно встановлюють так, що вісь циліндра орієнтована вертикально. Впуск знаходиться поблизу або у верхній частині резервуара, випуск знаходиться поблизу або в дні резервуара, так що потік через резервуар спрямований униз. В одному з варіантів конфігурації, навколо випуску розташований перфорований газовий колектор, призначений для запобігання винесенню каталізатора або матеріалу-основи шару через випуск. Газовий колектор може бути утворений з перфорованої пластини, сітки або сітчастого фільтра. Такі колектори можуть мати циліндричну форму або форму зрізаного конуса. В іншому варіанті

конфігурації шар каталізатора спирається на перфоровану решітку або сітчастий фільтр, що проходить поперек внутрішнього простору резервуара і утворює порожній простір у куполоподібному кінці над випуском.

Відповідно до даного винаходу, сорбуючий матеріал переважно розташований по потоку безпосередньо після першого каталізатора конверсії водяного газу. Для відділення першого каталізатора конверсії водяного газу від сорбуючого матеріалу і спрощення вивантаження може бути встановлена сітка або перфорована решітка. Матеріал-основа може мати форму частинок або може включати сорбуючий матеріал, нанесений на поверхню керамічної або металевої структури, такої як стільникова структура. Переважно, сорбуючий матеріал має форму частинок для спрощення завантаження і вивантаження. Так, сорбуючий матеріал може бути гранульованим, таблетованим або екструдованим матеріалом. Переважно, сорбуючий матеріал є таблетованим або екструдованим матеріалом.

У переважному варіанті конфігурації при спрямуванні потоку першого конвертованого газу вниз через перший резервуар конверсії, у першому резервуарі конверсії переважно є нерухомий шар каталізатора конверсії у формі частинок, що фізично спирається на, наприклад, верхню частину шару сорбуючого матеріалу. Сорбуючий матеріал, отже, може бути використаний як основа шару першого каталізатора конверсії водяного газу. Сорбуючий матеріал, коли він використовується як основа шару, може бути використаний індивідуально або може бути використаний у комбінації з одним або декількома звичайними керамічними матеріалами основи шару у формі частинок.

В одному з варіантів здійснення винаходу, у першому резервуарі конверсії є шар першого каталізатора конверсії водяного газу, що спирається на шар сорбуючого матеріалу, розташований навколо газового колектора, який може знаходитися усередині куполоподібного кінця резервуара.

В іншому варіанті здійснення винаходу, у першому резервуарі конверсії є шар першого каталізатора конверсії водяного газу, що спирається на шар сорбуючого матеріалу, який, у свою чергу, спирається на сітку, решітку або сітчастий фільтр, що проходить поперек внутрішнього простору першого резервуара конверсії.

Переважно, шар сорбуючого матеріалу використовують у комбінації з інертним керамічним матеріалом-основою шару. Інертний керамічний матеріал-основа шару може мати форму сфер, кілець або шматків неправильної форми. Керамічний матеріал-основа шару звичайно являє собою альфа-оксид алюмінію з малою площею поверхні і не є ефективним сорбентом забруднюючих галогенів, присутніх у першій суміші конвертованого газу. Інертні керамічні матеріали-основи шару можуть включати DYPOR 607, Katalco™ 92-1 і Katalco™ 90-1, що випускаються у варіантах з різними розмірами компанією Johnson Matthey PLC.

Перший каталізатор конверсії водяного газу і другий каталізатор конверсії водяного газу переважно є матеріалами у формі частинок, наприклад, циліндричної форми з діаметром або шириною в діапазоні 3-10 мм і аспектним відношенням (тобто відношенням довжини до діаметра або ширини) у діапазоні 0,5-2, переважно 0,5-1.

У переважному варіанті конфігурації падіння тиску на сорбуючому матеріалу менше, ніж падіння тиску на першому каталізаторі конверсії водяного газу. Падіння тиску можна змінювати, використовуючи частинки різного розміру, структуровані каталізатори або застосовуючи конфігурації, які забезпечують більший вільний об'єм. Таким чином, менше падіння тиску може бути досягнуте шляхом використання частинок більшого розміру й/або шляхом забезпечення сорбуючого матеріалу у вигляді формованих частинок, що мають дві або більше канавок або каналів й/або один або більше наскрізних отворів. Так, сорбуючий матеріал може мати діаметр або ширину в діапазоні 5-200 мм і мати форму сфер, кілець, циліндрів або шматків неправильної форми або стільникову структуру. Переважно сорбуючий матеріал забезпечується у вигляді матеріалу у формі частинок або монолітного матеріалу. Сорбуючі матеріали у формі частинок, бажано, характеризуються діаметром або шириною в діапазоні 10-50 мм і аспектним відношенням у діапазоні 0,5-2.

У переважному варіанті конфігурації в першому резервуарі конверсії є каталізатор конверсії водяного газу у формі частинок і сорбуючий матеріал у формі частинок з більшим розміром частинок, ніж частинки першого каталізатора конверсії водяного газу, що мають дві або більше канавок або каналів й/або один або декілька наскрізних отворів. Переважно сорбуючий матеріал у формі частинок характеризується наявністю 3-12 канавок і 1-10 наскрізних отворів, оскільки в цьому випадку забезпечуються більш міцні сорбуючі матеріали, що з меншою ймовірністю руйнуються під час використання. Особливо переважні сорбуючі матеріали у формі чотиричасткового циліндра з 4 отворами і 4 канавками або п'ятичасткового циліндра з 5 отворами і 5 канавками.

Виявилося корисним забезпечувати сорбуючий матеріал у двох або більше різних формах, щоб інтенсифікувати потік першого конвертованого газу через сорбуючий матеріал до випуску першого резервуара конверсії. Так, сорбуючий матеріал може бути забезпечений у двох або більше зонах, переважно 2, 3 або 4 зонах, навколо випуску, при цьому кожна зона характеризується відмінним розміром частинок і/або вільним об'ємом. Перша зона, суміжна з першим каталізатором конверсії водяного газу, може мати той же розмір частинок і/або вільний об'єм або більший розмір частинок і/або вільний об'єм, ніж перший каталізатор конверсії водяного газу. Друга зона, що знаходиться по потоку нижче і суміжна з першою зоною, може мати більший розмір частинок і/або вільний об'єм, ніж перша зона. Якщо є третя зона, що знаходиться по потоку нижче і суміжна із другою зоною, вона може мати більший розмір частинок і/або вільний об'єм, ніж друга зона. Точно так само, якщо є четверта зона, що знаходиться по потоку нижче і суміжна із третьою зоною, вона може мати більший розмір частинок і/або вільний об'єм, ніж третя зона. Зони можуть являти собою шари усередині першого резервуара конверсії. Ці шари можуть спиратися на решітку, сітку або сітчастий фільтр або можуть розташовуватися навколо газового колектора.

В одному з варіантів конфігурації сорбуючий матеріал має форму нерухомого шару частинок, що включає один або декілька горизонтальних шарів над одним або декількома кільцевими шарами, розташованими навколо газового колектора, що знаходиться поблизу випуску першого резервуара конверсії. Один або декілька кільцевих шарів можуть включати або один або декілька керамічних матеріалів-основ шару, або сорбуючий матеріал. Кільцевий шар може бути розділений на внутрішній кільцевий шар, суміжний з газовим колектором, і зовнішній кільцевий шар, що проходить до стінки резервуара. Внутрішній кільцевий шар може включати або інертний керамічний матеріал-основу шару, або сорбуючий матеріал. В одному з варіантів здійснення винаходу внутрішній кільцевий шар являє собою порожній простір, утворений перфорованою решіткою або сіткою навколо газового колектора. Зовнішній шар переважно складається із сорбуючого матеріалу. Розмір частинок і/або вільний об'єм сорбуючого матеріалу і інертного керамічного матеріалу-основи шару можуть змінюватися з метою інтенсифікації потоку першого конвертованого газу до газового колектора і випуску з першого резервуара конверсії.

Перша суміш конвертованого газу, збіднена забруднюючими галогенами завдяки наявності сорбуючого матеріалу, може бути виведена з першого резервуара конверсії і спрямована, після належного регулювання температури, якщо потрібно, у другий резервуар конверсії. Регулювання температури шляхом охолодження водою або належним газом є переважним. У першому і другому резервуарах конверсії присутній у газовій суміші монооксид вуглецю перетворюється над каталізаторами конверсії водяного газу в діоксид вуглецю з утворенням водню.

Другий потік конвертованого газу, збагачений воднем і збіднений монооксидом вуглецю, може бути підданий обробці на одній або декількох додаткових стадіях конверсії, однак звичайно в цьому немає необхідності. Переважно, потік другого конвертованого газу використовують далі у звичайних процесах. Отже, газ конверсії із проведенням або без проведення додаткової конверсії може бути охолоджений до температури нижче точки роси для конденсації пари. Збезводнена суміш конвертованого газу може бути використана для синтезу метанолу, диметилового ефіру, парафінів Фішера-Тропша, олефінів і в інших процесах хімічного синтезу або може бути піддана стадії видалення CO_2 з метою одержання водню для синтезу аміаку або для одержання електроенергії як частини комбінованого циклу виробництва електроенергії із внутрішньоцикловою газифікацією вугілля (integrated coal gasification combined cycle-IGCC).

Далі винахід додатково описаний з посиланням на креслення, на яких:

на фіг. 1 представлений спосіб, відповідний винаходу;

На фіг. 2 показано один з варіантів конфігурації сорбуючих матеріалів у першому резервуарі конверсії.

Як показано на фіг. 1, суміш 10 синтез-газу зі вмістом CO у діапазоні 5-30 % мол. у перерахуванні на сухий газ, що містить пару в об'ємному відношенні пара:синтез-газ у діапазоні від 1:1 до 2,5:1, подають у теплообмінник 12, де її температуру доводять до величини в діапазоні від 300 до 450 °C, і по лінії 14 спрямовують у впуск у верхній частині першого резервуара 16 конверсії, у якому є перший каталізатор 18 конверсії водяного газу. Перший каталізатор 18 конверсії водяного газу має форму нерухомого шару частинок каталізатора високотемпературної конверсії. Каталізатор високотемпературної конверсії у формі частинок належним чином являє собою залізовмісний каталізатор високотемпературної конверсії у формі циліндричних гранул, такий як Katalco™ 71-5. Реакція конверсії водяного газу відбувається,

коли суміш синтез-газу переміщається вниз через шар 18, при цьому частина CO перетворюється в CO_2 і утворюється водень. Перша суміш конвертованого газу із шару 18 надходить на нерухомий шар сорбуючого матеріалу 20 у формі частинок, розташований по потоку після першого каталізатора 18 конверсії водяного газу усередині першого резервуара 16 конверсії. Сорбуючий матеріал належним чином являє собою підлужений оксид алюмінію у формі чотиричасткових гранул з 4 отворами. Сорбуючий матеріал ефективний відносно уловлювання забруднюючих галогенів і зменшення вмісту хлоридів у першій суміші конвертованого газу. У даному варіанті здійснення винаходу сорбуючий матеріал 20 підтримує шар першого каталізатора 18 конверсії водяного газу усередині резервуара 16. Сорбуючий матеріал 20 може бути розділений на дві або більше зон (не показані), кожна з яких має відмінний вільний об'єм і характеризується відмінним падінням тиску, завдяки чому інтенсифікується потік конвертованого газу через шар 20. Винесення сорбуючого матеріалу 20 з резервуара 16 попереджається за допомогою газового колектора 22, розташованого навколо випуску резервуара. Газовий колектор 22 включає перфорований елемент, такий як перфорована решітка або сітка з розміром гнізд, що виключають проходження через них частинок сорбуючого матеріалу. Збіднену галогеном першу суміш конвертованого газу відводять через випуск першого резервуара 16 конверсії і по лінії 24 подають у теплообмінник 26, у якому температуру першої суміші конвертованого газу доводять до 170-300 °C. Збіднену галогеном першу суміш конвертованого газу з відрегульованою температурою з теплообмінника 26 по лінії 28 спрямовують у впуск у верхній частині другого резервуара 30 конверсії, у якому є другий каталізатор 32 конверсії водяного газу. Другий каталізатор 32 конверсії водяного газу являє собою нерухомий шар мідевмісного каталізатора у формі частинок. Мідевмісний каталізатор у формі частинок належним чином являє собою мідевмісний каталізатор низькотемпературної конверсії у формі циліндричних гранул, такий як Katalco™ 83-3X. Реакція конверсії водяного газу відбувається при переміщенні першої суміші конвертованого газу вниз через шар 32, при цьому щонайменше частина CO, що залишився, перетворюється в CO_2 і утворюється водень. Друга суміш конвертованого газу після шару 32 проходить через підтримуючий шар інертних керамічних кульок, гранул або шматків 34, розташованих під другим каталізатором 32 конверсії водяного газу в другому резервуарі 30 конверсії. Керамічний матеріал-основа може належним чином являти собою сфери з оксиду алюмінію високого ступеня чистоти, такі як Katalco™ 92-1 виробництва Johnson Matthey PLC. Керамічний матеріал-основа може бути розділений на дві або більше зон (не показані), кожна з яких має відмінний вільний об'єм і характеризується відмінним падінням тиску, завдяки чому інтенсифікується потік конвертованого газу через шар матеріалу-основи 34. Винесення керамічного матеріалу-основи 34 з резервуара 30 попереджається за допомогою газового колектора 36, розташованого навколо випуску резервуара. Газовий колектор 36 може належати до того ж типу, що і використовуваний у першому резервуарі конверсії. Другу суміш конвертованого газу, збагачену воднем і додатково збіднену монооксидом вуглецю, відводять через випуск другого резервуара 30 конверсії і використовують у наступних процесах.

Як показано на фіг. 2, шар сорбуючого матеріалу 20 під шаром першого каталізатора 18 конверсії водяного газу в нижній частині першого резервуара 16 конверсії розділений на чотири зони 40, 42, 44 і 46. Перша і друга зони 40, 42 включають горизонтальні циліндричні шари сорбуючих матеріалів у формі частинок. Перша зона 40 розташована безпосередньо під першим каталізатором 18 конверсії водяного газу. Друга зона 42 розташована безпосередньо під першою зоною 40. Третя і четверта зони 44, 46 розташовані у вигляді кільцевих шарів під другою зоною 42. Третя зона 44 являє собою зовнішній кільцевий шар, що контактує зі стінкою резервуара, четверта зона 46 являє собою внутрішній кільцевий шар, що контактує з газовим колектором 22. Перша зона може бути відділена від першого каталізатора 18 конверсії водяного газу сіткою або перфорованою решіткою (не показана). Якщо потрібно, перша і друга зони 40, 42 можуть бути відділені одна від одної сіткою або перфорованою решіткою, однак при належному виборі розміру частинок у цьому немає необхідності. Розмір частинок сорбуючих матеріалів у першій і другій зонах може бути однаковим, однак у переважному варіанті здійснення винаходу розмір частинок у другій зоні 42 більше, ніж розмір частинок у першій зоні 40. Третя зона 44 відділена від четвертої зони 46 сіткою або перфорованою решіткою (не показана). Необов'язково, друга і третя зони також можуть бути розділені сіткою або перфорованою решіткою. Третя зона 44 заповнена сорбуючим матеріалом у формі частинок або частинками інертного керамічного матеріалу-основи. Частинки сорбуючого матеріалу або інертного керамічного матеріалу-основи можуть бути того ж розміру, що і частинки сорбуючого матеріалу у другій зоні 42, однак у переважному варіанті здійснення винаходу розмір частинок у третій зоні 44 більше, ніж розмір частинок у другій зоні 42.

Четверта зона 46 заповнена сорбуючим матеріалом у формі частинок або частинками інертного керамічного матеріалу-основи. Частинки сорбуючого матеріалу або інертного керамічного матеріалу-основи можуть бути того ж розміру, що і частинки сорбуючого матеріалу у третій зоні 44, однак у переважному варіанті здійснення винаходу розмір частинок у четвертій зоні 46 більше, ніж розмір частинок у третій зоні 44. В одному з варіантів здійснення винаходу четверта зона 46 порожня, так що навколо газового колектора 22 є незаповнений простір, обмежений сіткою або перфорованою решіткою, яка може бути належним чином посилена. Така структура забезпечує зменшене загальне падіння тиску на шарі сорбуючого матеріалу.

У процесі експлуатації, перша суміш конвертованого газу, що виходить із першого каталізатора 18 конверсії водяного газу, надходить у першу зону 40, а потім у другу зону 42. Сорбуючий матеріал у першій і другій зонах забезпечує видалення із суміші конвертованого газу щонайменше частини забруднюючих галогенів при температурі на виході першого каталізатора конверсії водяного газу. Суміш конвертованого газу потім проходить через третю і четверту зони 44, 46 у газовий колектор 22 і, потім, у випуск резервуара 16.

Далі винахід пояснюється з посиланням на нижченаведені приклади.

Приклад 1

У лабораторний реактор з нерухомим шаром завантажили 50 мл сорбуючого матеріалу - оксиду алюмінію з додаванням калію, що містить 2 % ваг. K_2O. Газову суміш, що імітує першу суміш конвертованого газу і містить (у перерахуванні на сухий газ) 55 % об. водню, 25 % об. азоту, 4 % об. монооксиду вуглецю, 16 % об. монооксиду вуглецю і пару, пропускали через сорбуючий матеріал 25 днів з витратою 1300 л/год. при температурі в реакторі 430 °С, тиску 30 бар надл. і об'ємному відношенні пара:сухий газ 0,5:1. Концентрація HCl у вихідному газі становила 11,5 частини на мільярд за об'ємом. За весь час випробування у вихідному газі не зафіксована присутність хлоридів, при цьому для аналізу використовували пробірковий газоаналізатор Kitigawa. Після завершення випробування сорбуючий матеріал витягли і проаналізували на вміст Cl. У вхідній частині містилося 330 частин на мільйон Cl, у вихідній частині містилося 130 частин на мільйон Cl. Воду, що сконденсувалася, також зібрали і проаналізували на вміст калію методом спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP IES). Присутність калію в конденсаті на зафіксована. Одержані результати вказують на ефективність і стабільність сорбенту при уловлюванні HCl в умовах на виході першого резервуара конверсії.

Приклад 2

Провели моделювання різних структур, що відповідають фіг. 2, з метою оцінки загального падіння тиску (dP) на першому резервуарі конверсії з різними матеріалами-основами у формі частинок і сорбуючими матеріалами. Відповідні дані для матеріалу-основи і сорбенту наведені в нижченаведених таблицях.

Таблиця 1

Параметри матеріалу-основи

	DYPOR 607			Katalco 92-1		Katalco 90-1		
Код	FB	EC	FD	92-1G	92-1K	90-1E (дрібний)	90-1H (середній)	90-1J (великий)
Діаметр/ ширина, мм	16,0	40,0	85,0	25,0	75,0	25-50	50-100	100-200
Довжина, мм	16,0	40,0	80,0	-	-	-	-	-
Наскрізні отвори	1	1	1	-	-	-	-	-
Діаметр отвору, мм	7,0	14,0	35,0	-	-	-	-	-

Таблиця 2

Параметри сорбуючого матеріалу

	Сорбуючий матеріал	
Код	Сорбент 1	Сорбент 2
Діаметр, мм	13,0	16,0
Довжина, мм	17,0	20,0
Наскрізні отвори	4	4
Діаметр отвору, мм	3,5	4,4

DYPOR 607 мав форму циліндричних кілець, Katalco 92-1 мав форму сфер, Katalco 90-1 мав форму шматків неправильної форми. Оскільки Katalco 90-1 був матеріалом-основою, що складається зі шматків неправильної форми, їх розмір наведений у вигляді діапазону (90-1E=25-50 мм, 90-1H=50-100 мм, 90-1J=100-200 мм). Сорбуючі матеріали, сорбент 1 і сорбент 2, мали форму циліндрів з 4 отворами і 4 канавками.

Резервуар конверсії (I)

Комп'ютерне моделювання першого резервуара конверсії (I) було основане на моделі резервуара високотемпературної конверсії, у якому є каталізатор високотемпературної конверсії на основі заліза у формі частинок (Katalco 71-5/Katalco 71-6). Умови були наступними:

Потік	224,6 т/год.
Щільність	8,993 кг/м^3
В'язкість	2,28×10^{-2} сП
Співвідношення кінців	4,426
h1 глибина зони 1 (40)	76,2 мм
h2 глибина зони 2 (42)	25,4 мм
h3 глибина зони 3 (44) до верху колектора (22)	100,0 мм
h4 висота колектора (22)	528,6 мм
d1 діаметр колектора (22)	1028,6 мм
d2 діаметр зони 4 (46)	1428,6 мм
d3 діаметр резервуара (16)	4080,0 мм

Таблиця 3

Падіння тиску в першому резервуарі конверсії (I)

	Порівняльний приклад	Приклад 2(a)	Приклад 2(b)	Приклад 2(c)	Приклад 2(d)
	Керамічний матеріал-основа в зонах 1-4	Сорбент у зонах 1 і 2 і керамічний матеріал-основа в зонах 3 і 4	Сорбент у зонах 1-3 і керамічний матеріал-основа в зоні 4	Сорбент у зонах 1-3 і керамічний матеріал-основа в зоні 4	Сорбент у зонах 1-4
Зона 1	90-1E	Сорбент 1	Сорбент 1	Сорбент 1	Сорбент 1
Зона 2	90-1E	Сорбент 1	Сорбент 1	Сорбент 1	Сорбент 1
Зона 3	90-1H	90-1H	Сорбент 1	Сорбент 1	Сорбент 1
Зона 4	90-1J	90-1J	90-1J	FD	Сорбент 1
dP_основи, бар	0,027	0,029	0,050	0,037	0,167
dP_шару, бар	0,181	0,181	0,181	0,181	0,181
dP_загаль-ний, бар	0,208	0,210	0,231	0,218	0,348
dP_основи, %	13 %	14 %	22 %	17 %	48 %

У порівняльній структурі матеріал-основа створював падіння тиску 0,027 бара, що становило 13 % загального падіння тиску (шар каталізатора+основа).

Якщо зони 1 і 2 були заповнені поглинаючим хлориди сорбентом 1 (приклад 2(a)), падіння тиску збільшувалося на незначну величину (від 0,027 до 0,029 бара), цей внесок у загальне

падіння тиску становив від 13 до 14 %.

Кількість матеріалу, яка може бути розміщена в зонах 1 і 2, обмежена; у прикладі 2(b) розглянутий варіант заповнення сорбентом 1 і зона 3. У цьому випадку падіння тиску на основі збільшується до 0,050 бара (22 % загального падіння тиску), що також може вважатися прийнятним.

Коли матеріал, що знаходиться в зоні 4, заміняли на DYPOR 607 FD (приклад 2(c)), падіння тиску становило 0,37 бара (17 % загального падіння тиску).

Приклад 2(d) ілюструє випадок, який міг би мати місце, якби нижня частина першого резервуара конверсії була заповнена поглинаючим хлориди сорбентом 1. У цьому випадку падіння тиску на основі було б вище, ніж в інших прикладах.

Цей приклад показує, що зони 1 і 2 повністю можуть бути заповнені поглинаючим хлориди сорбентом, і, якщо ці зони недостатньо великі, суттєвий додатковий об'єм зони 3 також може бути заповнений поглинаючим хлориди сорбентом у резервуарі із криволінійним дном. У цьому випадку є переважним, щоб матеріал у зоні 4 являв собою керамічний матеріал-основу з великими частинками.

Резервуар конверсії (II)

Комп'ютерне моделювання іншого першого резервуара конверсії (II) було основане на моделі резервуара високотемпературної конверсії, у якому є каталізатор високотемпературної конверсії на основі заліза у формі частинок (Katalco 71-5/Katalco 71-6). Умови були наступними:

Потік	213,7 т/год.
Щільність	8,731 кг/м^3
В'язкість	2,25×10^{-2} сП
Співвідношення кінців	3,52
h1 глибина зони 1 (40)	214,9 мм
h2 глибина зони 2 (42)	190,8 мм
h3 глибина зони 3 (44) до верху колектора (22)	251,5 мм
h4 висота колектора (22)	215,9 мм
d1 діаметр колектора (22)	939,8 мм
d2 діаметр зони 4 (46)	1778,0 мм
d3 діаметр резервуара (16)	3886,2 мм

Таблиця 4

Падіння тиску в першому резервуарі конверсії (II)

	Порівн. приклад	Порівн. приклад	Приклад 2(e)	Приклад 2(f)	Приклад 2(g)	Приклад 2(h)
	Керамічний матеріал-основа в зонах 1-4	Керамічний матеріал-основа в зонах 1-4	Сорбент у зонах 1 і 2 і керамічний матеріал-основа в зонах 3 і 4	Сорбент у зонах 1 і 2 і керамічний матеріал-основа в зонах 3 і 4	Сорбент у зонах 1-4	Сорбент у зонах 1-3 і керамічний матеріал-основа в зоні 4
Зона 1	FB	92-1G	Сорбент 1	Сорбент 1	Сорбент 1	Сорбент 1
Зона 2	EC	92-1G	Сорбент 2	Сорбент 2	Сорбент 1	Сорбент 1
Зона 3	FD	92-1K	EC	FD	Сорбент 1	Сорбент 1
Зона 4	FD	92-1K	EC	FD	Сорбент 1	FD
dP_основи, бар	0,031	0,161	0,105	0,038	0,605	0,062
dP_шару, бар	0,192	0,192	0,192	0,192	0,192	0,192
dP_загальний, бар	0,223	0,353	0,298	0,230	0,797	0,254
dP_основи, %	14 %	46 %	35 %	17 %	76 %	24 %

Порівняльні приклади характеризують тільки основні системи і показують, що гранульовані матеріали забезпечують менше падіння тиску.

У прикладі 2(e) у зонах 1 і 2 розміщені поглинаючі хлориди сорбенти 1 і 2, а в нижній частині конвертера використовується DYPOR 607 EC. Падіння тиску явно зростає в порівнянні з першим порівняльним прикладом, але все ж залишається меншим, ніж в другому

порівняльному прикладі.

Якщо між зонами 2 і 3 поміщена сітка (приклад 2(f)), що дозволяє заповнити нижню частину резервуара більш великими частинками, падіння тиску знижується до величини, що лише трохи перевершує значення для першого порівняльного прикладу.

У прикладі 2(g), де сорбент 1 поміщений в усі 4 зони, падіння тиску більше, ніж у порівняльних прикладах.

Якщо сітка встановлена навколо газового колектора (22) з утворенням зони 4 (46), і зона 4 заповнена матеріалом з дуже великими частинками (приклад 2(f)), до падіння тиску знижується до прийнятного рівня, при цьому інша частина поблизу дна резервуара як і раніше повністю заповнена поглинаючим хлориди сорбентом.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб підвищення вмісту водню в суміші синтез-газу, що містить водень, оксиди вуглецю і пару, який включає стадії, на яких:
(i) пропускають суміш синтез-газу при температурі на вході в діапазоні 300-450 °C над першим каталізатором конверсії водяного газу, розміщеним у першому резервуарі конверсії, з утворенням першої суміші конвертованого газу, й
(ii) пропускають першу суміш конвертованого газу при температурі на вході в діапазоні 170-300 °C над другим каталізатором конверсії водяного газу, розміщеним у другому резервуарі конверсії, з утворенням другої суміші конвертованого газу,
при цьому другий каталізатор конверсії водяного газу містить мідь, а в першому резервуарі конверсії є сорбуючий матеріал, призначений для уловлювання забруднюючих галогенів, розташований по потоку нижче першого каталізатора конверсії водяного газу.

2. Спосіб за п. 1, у якому перший каталізатор конверсії водяного газу є каталізатором високотемпературної конверсії.

3. Спосіб за п. 2, у якому каталізатор високотемпературної конверсії включає залізовмісний каталізатор.

4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, у якому другий каталізатор конверсії водяного газу є мідьвмісним каталізатором низькотемпературної конверсії.

5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, у якому процес конверсії водяного газу здійснюють адіабатично в першому і другому резервуарах конверсії.

6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, у якому сорбуючий матеріал включає твердий матеріал з більш основними властивостями, ніж в оксиді цинку.

7. Спосіб за п. 6, у якому твердий матеріал з більш основними властивостями, ніж в оксиді цинку, включає основну сполуку будь-якого елемента IA-групи або IIA-групи Періодичної системи елементів, відмінного від берилію.

8. Спосіб за п. 6 або 7, у якому сорбуючий матеріал включає твердий матеріал з більш основними властивостями, ніж в оксиді цинку, нанесений на матеріал-основу.

9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, у якому сорбуючий матеріал включає щонайменше один компонент із оксиду натрію, карбонату натрію, оксиду калію або карбонату калію, нанесений на матеріал-основу, вибраний з оксиду алюмінію, оксиду кремнію, оксиду титану, оксиду цирконію, оксиду церію, оксиду магнію або оксиду цинку або їх суміші, або вогнетривкого цементу.

10. Спосіб за п. 9, у якому концентрація лужного металу лежить у діапазоні від 0,1 до 10,0 мас. %, переважно від 0,5 до 5 мас. % у перерахуванні на оксид натрію або оксид калію.

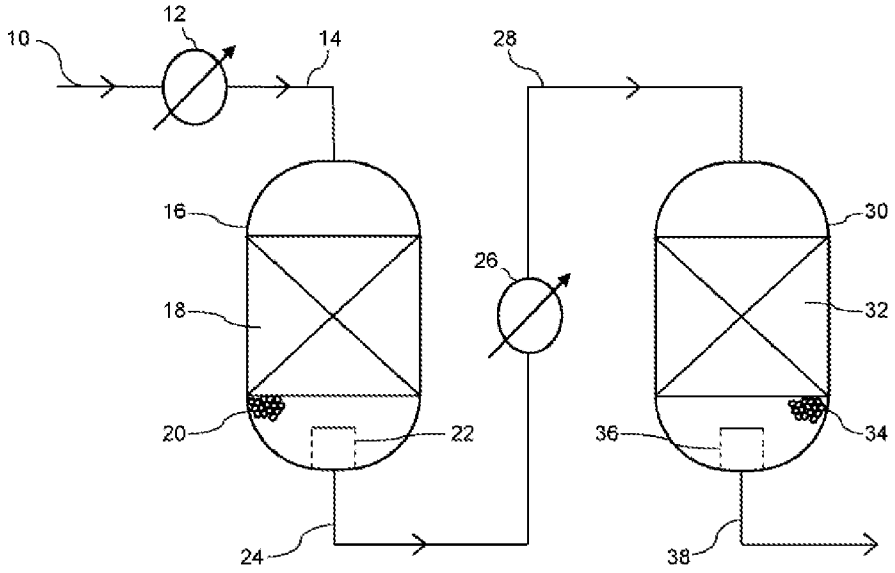
11. Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, у якому сорбуючий матеріал присутній у двох або більше різних формах, щоб інтенсифікувати потік першого конвертованого газу через сорбуючий матеріал.

12. Спосіб за п. 11, у якому сорбуючий матеріал забезпечений у двох або більше зонах, переважно 2, 3 або 4 зонах.

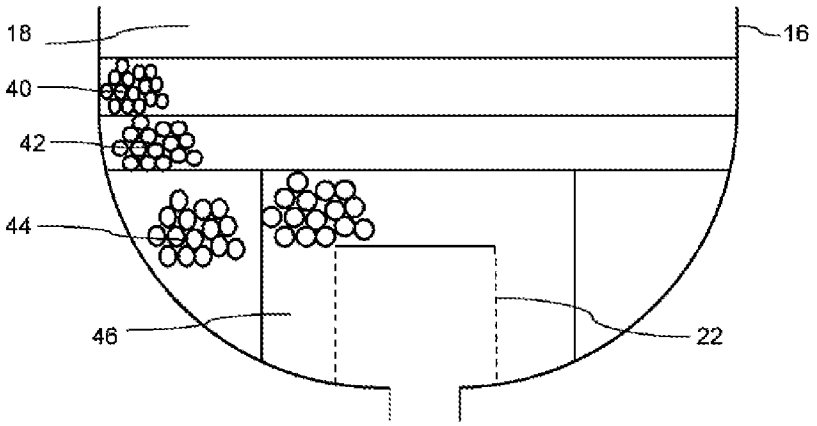
13. Спосіб за п. 12, у якому зони являють собою шари усередині першого резервуара конверсії.

14. Спосіб за будь-яким з пп. 11-13, у якому сорбуючий матеріал являє собою нерухомий шар частинок, що включає один або декілька горизонтальних шарів над одним або декількома кільцевими шарами, розташованими навколо газового колектора, що знаходиться поблизу випуску резервуара.

15. Спосіб за п. 14, у якому один або декілька кільцевих шарів включають інертний керамічний матеріал-основу шару і/або сорбуючий матеріал.



ФІГ. 1



ФІГ. 2

Комп'ютерна верстка В. Мацело

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