

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **031862**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.03.29

(21) Номер заявки
201691446

(22) Дата подачи заявки
2014.12.16

(51) Int. Cl. *B01J 8/04* (2006.01)
B01J 8/00 (2006.01)
C07C 1/04 (2006.01)
C01B 21/087 (2006.01)
C01B 3/12 (2006.01)

**(54) СПОСОБ ЗАГРУЗКИ ЕМКОСТИ ДЛЯ ОСЕЦЕНТРОБЕЖНОГО ПОТОКА,
ЕМКОСТЬ ДЛЯ ОСЕЦЕНТРОБЕЖНОГО ПОТОКА, СПОСОБ ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ**

(31) 1400805.6

(32) 2014.01.17

(33) GB

(43) 2016.12.30

(86) PCT/GB2014/053707

(87) WO 2015/107322 2015.07.23

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ДЖОНСОН МЭТТИ ПАБЛИК
ЛИМИТЕД КОМПАНИ (GB)**

(72) Изобретатель:
**Пэч Джон Дэвид (GB), Тарарьшкин
Михаил Викторович, Елагин
Анатолий Львович (RU)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) WO-A1-0123080
WO-A1-03105998
EP-A2-0285887

(57) Описан способ для загрузки емкости осецентробежного потока, содержащей слой катализатора в виде частиц, имеющий часть радиального потока и часть осевого потока, поддерживаемую и находящуюся в сообщении по текучей среде с частью радиального потока, путем (i) помещения первого материала катализатора в часть радиального потока и (ii) помещения материала второго катализатора в часть осевого потока, причем материал второго катализатора имеет более мелкие частицы, чем материал первого катализатора. Настоящее изобретение дополнительно предлагает емкость, загруженную материалами первого и второго катализатора.

B1**031862****031862****B1**

Изобретение относится к способу для загрузки катализатором емкости, в частности емкости для осецентрированного потока, к загружаемому таким способом емкости, а также к её использованию.

Емкости для осецентрированного потока являются известными и обычно представляют собой куполообразную цилиндрическую емкость с входом технологической текучей среды в одном конце емкости и выходом технологической текучей среды в другом конце емкости, содержащий катализатор, через который технологическая текучая среда протекает сначала в осевом направлении, а затем в радиальном направлении. Это обычно достигается путем использования средств удерживания катализатора внутри емкости, которые формируют периферийную полость вокруг слоя катализатора, а также формируют центральную полость внутри слоя катализатора. Средства удерживания позволяют технологической текучей среде течь на поверхность катализатора, через которую она проходит в осевом направлении для части слоя, а также в периферийную полость, из которой она может проходить радиально внутрь через катализатор в остальной части слоя и в центральную полость. Центральная и периферийная полости гидравлически сообщаются с впуском или выпуском для того, чтобы позволить технологической текучей среде входить в емкость и покидать емкость. Такие емкости описываются, например, в патентном документе US5184386.

Однако зачастую катализаторы являются склонными к усадке, оседанию и перемещению при использовании, и существует риск того, что в результате технологическая текучая среда может обходить часть слоя с осевым потоком, и/или что осевая часть слоя может стать недостаточной для желаемой производительности. Мы разработали компоновку, которая преодолевает проблемы компоновки предшествующего уровня техники.

WO01/23080 раскрывает каталитический реактор осецентрированного потока, имеющий слой частиц катализатора, расположенный вокруг центральной области, сообщаемой с одним из портов. Для по меньшей мере части высоты каталитического слоя наружная поверхность каталитического слоя имеет диаметр, который меньше, чем диаметр ректора, таким образом образуя пространство между наружной поверхностью каталитического слоя и внутренними стенками реактора. Это пространство заполнено материалом в виде частиц.

Соответственно настоящее изобретение предлагает способ для загрузки емкости для осецентрированного потока, содержащей слой катализатора в виде частиц, имеющий часть для радиального потока и часть для осевого потока, поддерживаемую и находящуюся в сообщении по текучей среде с частью для радиального потока, путем (i) помещения первого материала катализатора в часть для радиального потока и (ii) помещения материала второго катализатора в часть для осевого потока, причем материал второго катализатора имеет более мелкие частицы, чем материал первого катализатора.

Настоящее изобретение дополнительно предлагает емкость для осецентрированного потока, содержащую слой катализатора в виде частиц, имеющий часть для радиального потока и часть для осевого потока, поддерживаемую и находящуюся в сообщении по текучей среде с частью для радиального потока, в котором этот слой содержит материал первого катализатора в части для радиального потока и материал второго катализатора в части для осевого потока, причем материал второго катализатора имеет более мелкие частицы, чем материал первого катализатора.

Настоящее изобретение дополнительно предлагает процесс для выполнения каталитической реакции путем пропускания технологической текучей среды через емкость для осецентрированного потока, содержащий первый и второй катализатор.

Обычно емкость работает в компоновке нисходящего потока, когда емкость содержит часть для радиального потока ниже части для осевого потока, и способ содержит помещение первого материала катализатора в части для радиального потока, а затем помещение материала второго катализатора в части для осевого потока. В компоновке восходящего потока могут использоваться противоположная компоновка и способ.

Емкость обычно содержит цилиндрическую оболочку и первый и второй концы, которые могут быть плоскими, но предпочтительно являются выпуклыми. Внутренний диаметр емкости может находиться в диапазоне от 0,5 до 6 м, предпочтительно от 2 до 5 м с полной длиной в диапазоне от 1 до 30 м, в некоторых случаях от 1 до 10 м. Емкость может быть изготовлена из обычных материалов, таких как стали, подходящие для использования с технологическими текучими средами и способные выдерживать условия процесса. Обычно емкость может работать с вертикально расположенной осью цилиндрической оболочки, когда первый и второй концы могут быть описаны как верхний или нижний концы. Предпочтительно первый конец является нижним концом, а второй конец - верхним концом.

Емкость может содержать один или более осецентрированных слоев, каждый из которых содержит часть для радиального потока и часть для осевого потока, которые могут быть загружены в соответствии со способом по настоящему изобретению.

Емкость обычно содержит один или более впусков для технологической текучей среды. Они могут быть расположены во втором конце. Впуск для технологической текучей среды во втором конце предпочтительно располагается на одной линии с осью цилиндрической оболочки. Распределитель технологической текучей среды может быть соединен с одним или более впусков для того, чтобы распределять технологическую текучую среду равномерно внутри емкости. Один или более впусков для технологи-

ческой текучей среды могут быть расположены в первом конце. Один или более выпусков для технологической текучей среды, открывающихся в оболочку, позволяют технологической текучей среде вытекать из емкости для извлечения и дальнейшей обработки. Одно или более отверстий для выгрузки катализатора также могут присутствовать в первом конце. Одно или более отверстий и/или люков для загрузки катализатора могут быть предусмотрены во втором конце. Альтернативно второй конец может съемным образом устанавливаться на оболочке, например посредством фланца, для того, чтобы облегчить осмотр, ремонт, а также загрузку и выгрузку катализатора.

Емкость содержит слой катализатора, имеющий часть для радиального потока, через которую поток технологической текучей среды входит или выходит в целом радиально, и часть для осевого потока, через которую поток технологической текучей среды проходит в целом в осевом направлении, то есть параллельно оси емкости. Это может быть достигнуто при помощи средств удерживания катализатора, размещенных внутри емкости. Эти средства удерживания могут содержать одно или больше перфорированных сит и неперфорированных дефлекторов для того, чтобы направлять поток технологической текучей среды из впуска через часть для осевого потока и через часть для радиального потока слоя катализатора к выпуску. Следовательно, желательно располагать эти средства удерживания внутри оболочки таким образом, чтобы технологическая текучая среда, входящая через впуск для технологической текучей среды, проходила ко второму катализатору в части для осевого потока, а также либо к периферийной полости, из которой она может проходить радиально внутрь через первый катализатор к центральной полости, либо к центральной полости, из которой она может проходить радиально наружу через первый катализатор к периферийной полости, из которой она может проходить к выпуску для технологической текучей среды.

Центральная полость может содержать теплообменник для обмена теплом между двумя текучими средами процесса или хладагентом.

Часть для осевого потока поддерживается и находится в сообщении по текучей среде с частью для радиального потока таким образом, чтобы технологическая текучая среда, как только она прошла через часть для осевого потока, проходила прямо к части для радиального потока, где она смешивается с технологической текучей средой, проходящей радиально внутрь или наружу, и смешанная технологическая текучая среда собирается в центральной полости или в периферийной полости и проходит к выпуску для технологической текучей среды.

Средства удерживания содержат части для радиального потока и для осевого потока слоя катализатора. Наружный диаметр слоя катализатора, содержащегося в средствах удерживания, меньше чем внутренний диаметр емкости, так что периферийная полость формируется вокруг слоя катализатора. Средства удерживания также обеспечивают центральную полость внутри слоя катализатора и являются перфорированными для секции, так что технологическая текучая среда может вытекать из периферийной полости в осевом и в радиальном направлениях, внутрь или наружу, через слой катализатора. Желательно, чтобы центральная ось слоя катализатора совпадала с центральной осью емкости. Таким образом, желательно, чтобы средства удерживания удерживали катализатор в виде частиц в виде кольцевого слоя внутри емкости, и чтобы центральная полость являлась цилиндрическим пространством. Предпочтительно толщина слоя катализатора находится в диапазоне от $0,1D$ до $0,45D$, где D является внутренним диаметром емкости.

Часть для осевого потока слоя катализатора содержит материал второго катализатора. При желании часть материала второго катализатора может быть замещена материалом первого катализатора. Однако эта часть предпочтительно составляет менее 50%, более предпочтительно менее 25%, наиболее предпочтительно менее 10% по объему от части для осевого потока. Однако предпочтительно часть для осевого потока состоит только из материала второго катализатора.

В одном варианте осуществления адаптированном для направленного внутрь для радиального потока технологической текучей среды, средства удерживания катализатора содержат внешний перфорированный цилиндр и внутренний перфорированный цилиндр, желательно приблизительно одной и той же длины, упомянутые цилиндры устанавливаются внутри емкости между двумя противоположными неперфорированными дефлекторами, причем один дефлектор имеет кольцевую форму вокруг диаметра внутреннего цилиндра, а другой дефлектор имеет кольцевую форму с шириной по меньшей мере равной расстоянию между внутренним и внешним цилиндрами, и предпочтительно с шириной, равной расстоянию между внутренней стенкой оболочки и внутренним перфорированным цилиндром. Периферийная полость таким образом формируется между внешним перфорированным цилиндром и внутренней стенкой оболочки, и центральная полость обеспечивается внутри внутреннего перфорированного цилиндра. Внешний перфорированный цилиндр может быть заменен множеством жестких перфорированных хордовых, полукруглых или С-образных пластин или труб, сформированных такими пластинами в комбинации с жесткими неперфорированными торцевыми пластинами, которые располагаются вокруг внутренней стенки оболочки для того, чтобы обеспечить периферийную полость. Внутренний перфорированный цилиндр обеспечивает центральную полость с помощью неперфорированных дефлекторов, установленных на упомянутых фигурных пластинах или трубах, и упомянутого центрального цилиндра. Этот вариант осуществления предлагает ряд преимуществ для эффективного удерживания катализатора, особенно

в больших емкостях. Внутренний цилиндр в каждом случае может содержать на одном его конце секцию без перфорации, чтобы поток через часть, находящуюся в этой секции, был осевым. Секция без перфорации предпочтительно является верхней секцией, проходящей от вершины слоя катализатора в слой катализатора. Глубина части для осевого потока слоя катализатора предпочтительно меньше или равна толщине части для радиального потока слоя катализатора. Например, неперфорированная секция внутреннего цилиндра может занимать вплоть до приблизительно 25%, предпочтительно вплоть до приблизительно 20% длины слоя катализатора. Таким образом часть для осевого потока и части для радиального потока могут быть легко сформированы. Альтернативные способы создания части для осевого потока включают в себя комбинирование круглой дефлекторной пластины и неперфорированного цилиндра в качестве вставки в верхнюю часть внутреннего перфорированного цилиндра, которая блокирует радиальный поток в верхней части слоя. Длина неперфорированного цилиндра может изменяться для того, чтобы управлять толщиной части для осевого потока слоя.

В одном варианте осуществления адаптированном для направленного наружу для радиального потока технологической текучей среды, средство удерживания катализатора содержит внешний перфорированный цилиндр и внутренний перфорированный цилиндр, желательны приблизительно одинаковой длины, причем упомянутые цилиндры устанавливаются внутри емкости между двумя противоположными неперфорированными дефлекторными пластинами, одна из которых имеет круглую форму вокруг диаметра внешнего цилиндра, а другая имеет кольцевую форму с шириной, равной расстоянию от внешнего цилиндра до стенки емкости. Периферийная полость таким образом формируется между внешним перфорированным цилиндром и внутренней стенкой оболочки, и центральная полость обеспечивается внутри внутреннего перфорированного цилиндра. Внешний перфорированный цилиндр может быть заменен множеством жестких перфорированных хордовых, полукруглых или С-образных пластин или труб, сформированных такими пластинами в комбинации с жесткими неперфорированными торцевыми пластинами, располагающимися вокруг внутренней стенки оболочки для того, чтобы обеспечить периферийную полость. Внутренний цилиндр может содержать в одном конце секцию без перфорации, но в этом варианте осуществления предпочтительно внешний цилиндр, или пластины, или трубы, определяющие периферийную полость, имеют секцию без перфорации, так, чтобы поток через часть, содержащуюся в этой секции, был обязательно осевым. Неперфорированная секция предпочтительно является верхней секцией, занимающей вплоть до приблизительно 25%, предпочтительно вплоть до приблизительно 20% длины слоя катализатора.

Внешний и внутренний перфорированные цилиндры могут быть сформированы из перфорированной сетки, решетки или сита, предпочтительно из коммерчески доступной V-проволоки, причем желательно, чтобы отверстия в них были меньше, чем размер частиц катализатора, чтобы предотвратить потери катализатора.

При желании перфорированное сито опционально может быть размещено между материалом первого катализатора и материалом второго катализатора. Это может позволить более легко разделять различные материалы катализатора во время загрузки и в особенности во время выгрузки. Однако такое сито не является существенным при загрузке емкости в соответствии с настоящим изобретением.

Дисперсные материалы катализатора могут быть гранулированными, или могут представлять собой pellets или экструдаты. Гранулы, pellets или экструдаты могут иметь ширину или диаметр в диапазоне от 1 до 25 мм и аспектное соотношение (то есть длина/диаметр или ширина) ≤ 6 . Например, могут использоваться цилиндрические pellets или экструдаты, которые могут иметь желобки или лопасти, и могут иметь одно или более проходящих через них сквозных отверстий. Предпочтительными формами являются сферы, цилиндры, кольца, цилиндры с лопастями, кольца с лопастями, и желобчатые цилиндры с 1-10 отверстиями, проходящими через них в осевом направлении.

В настоящем изобретении размер частиц материала второго катализатора в части для осевого потока является более мелким, чем размер частиц материала первого катализатора в части для радиального потока. Под "меньшим размером частиц" мы подразумеваем, что длина и/или ширина и/или высота частиц второго катализатора меньше аналогичных измерений материала первого катализатора. Например, в случае сфер диаметр материала второго катализатора меньше, чем диаметр материала первого катализатора. В случае цилиндров диаметр и/или длина материала второго катализатора меньше, чем аналогичные диаметр и/или длина материала первого катализатора. Если у частиц материала первого катализатора есть сквозные отверстия, материал второго катализатора предпочтительно имеет более малые сквозные отверстия, или меньшее количество сквозных отверстий, или вообще не имеет никаких сквозных отверстий. Частицы материала второго катализатора предпочтительно имеют размер частиц (то есть длину и/или ширину и/или высоту), который составляет $\leq 80\%$, более предпочтительно от 50 до 80% размера первого катализатора, например имеет диаметр и/или длину, которые составляют от 50 до 80% диаметра и/или длины первого катализатора. Особенно предпочтительными материалами второго катализатора являются цилиндрические pellets, которые могут иметь лопасти или желобки и могут содержать одно или более сквозных отверстий с диаметром в диапазоне от 3 до 6 мм и длиной в диапазоне от 2 до 4 мм.

В то время как патентный документ US5184386 раскрывает, что осецентрированные емкости могут

использовать более мелкие частицы катализатора, чем емкости с осевым потоком, причиной этого было то, что преобразование в радиальный поток уменьшает перепад давления в емкости и позволяет использовать более мелкие частицы. Это не предлагает использования в части для осевого потока слоя катализатора более мелких частиц, чем в части для радиального потока слоя катализатора. На самом деле может показаться противоречащим здравому смыслу использовать в части для осевого потока более мелкие частицы катализатора, чем частицы, используемые в части для радиального потока, потому что это увеличивает сопротивление потоку в части для осевого потока.

За счет более мелких частиц катализатора во втором слое уменьшаются проблемы оседания и байпаса. Если частицы уменьшаются в размере, например из-за химической реакции восстановления оксида металла до металла, то глубина слоя в осевой части затрагивается меньше, чем если бы катализатор был тем же самым, что и в радиальной части. Кроме того, меньший размер частиц или меньшее количество сквозных отверстий во втором катализаторе обеспечивает части для осевого потока более высокое значение GSA, и следовательно более высокую активность и гидравлическое сопротивление, увеличивая тем самым время контакта с технологической текучей средой в части для осевого потока. Это может позволить увеличить конверсию при той же самой толщине слоя, либо может использоваться более тонкий слой катализатора. Более тонкие слои дают экономично катализатора и потенциально предлагают усовершенствования в плане более компактных конструктивных решений емкости и возможностей для переделки существующих емкостей, которые ранее не рассматривались как подходящие для схемы осецентрированного потока.

Катализатор может быть загружен в емкость с использованием обычных способов загрузки. Например, пеллеты или экструдаты первого катализатора могут подаваться самотеком или под вакуумом или под давлением с помощью шланга в часть для радиального потока емкости, а затем пеллеты или экструдаты второго катализатора подаются в часть для осевого потока емкости. Распределитель может быть присоединен к устройству загрузки катализатора для того, чтобы облегчить равномерную загрузку катализатора. Дополнительно или альтернативно катализатор может быть добавлен вручную с использованием ковша. Предпочтительные способы загрузки катализатора включают в себя так называемые способы плотной загрузки, которые используют распределители частиц для того, чтобы обеспечить улучшенную упаковку частиц катализатора в слое. Такие способы загрузки являются известными и включают в себя способ Densicat® компании MourikInc и способ загрузки Института Катализа Борескова (BIC).

За счет использования более мелких частиц второго катализатора в части для осевого потока слоя катализатора в комбинации со способом плотной загрузки настоящее изобретение также обеспечивает более эффективный профиль загрузки, чем в том случае, когда частицы катализатора в части для осевого потока являются теми же самыми, что и в части для радиального потока.

При желании поддерживающие катализатор шарики или прижимающие катализатор шарики могут быть размещены с обоих концов слоя катализатора для того, чтобы облегчить поток технологической текучей среды в/из катализатора.

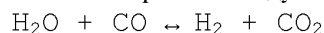
Емкость может использоваться для любой каталитической реакции, которая может быть экзотермической или эндотермической. Таким образом емкость может использоваться для широкого спектра каталитических процессов. Например, технологическая текучая среда, подаваемая в емкость, может представлять собой поток углеводорода, поток перерабатываемой нефти или поток синтез-газа, включая синтез-газы, содержащие водород и окись углерода и/или двуокись углерода, а также водород и азот. Пар также может присутствовать в технологической текучей среде.

Функция материалов катализатора, присутствующих в частях для радиального потока и для осевого потока слоя катализатора, может быть одной и той же, или может различаться.

Когда технологическая текучая среда, подаваемая в емкость, является углеводородом, таким как природный газ или сырая нефть, смешанным с паром, емкость может использоваться для того, чтобы преобразовывать высшие углеводороды, присутствующие в углеводороде, в метан с помощью реакций парового риформинга, и тогда материалы первого и второго катализатора являются содержащими никель катализаторами предварительного риформинга.

Когда технологическая текучая среда, подаваемая в емкость, является синтез-газом, она может реагировать на катализаторе очистки для того, чтобы удалить загрязняющие примеси, или может реагировать на подходящем катализаторе преобразования синтез-газа для того, чтобы изменить содержание водорода в синтез-газе, преобразовать оксиды углерода, присутствующие в синтез-газе, в метан или сформировать метанол или аммиак, которые могут извлекаться далее по технологической схеме. Таким образом в одном варианте осуществления материалы первого и второго катализатора являются катализаторами конверсии водяного газа, и емкость соответственно является реактором конверсии водяного газа. В другом варианте осуществления материалы первого и второго катализатора являются катализаторами метанизации, и емкость соответственно является реактором метанизации. В другом варианте осуществления материалы первого и второго катализатора являются катализаторами синтеза метанола, и емкость соответственно является реактором синтеза метанола. В еще одном варианте осуществления материалы первого и второго катализатора являются катализаторами синтеза аммиака, и емкость соответственно является реактором синтеза аммиака.

В особенно предпочтительном варианте осуществления емкость используется для реакции конверсии водяного газа, используемой для увеличения или уменьшения содержания водорода в синтез-газах. Реакция конверсии водяного газа может быть изображена следующим образом:



Эта реакция является экзотермической, и обычно ее проводят адиабатическим образом, управляя выходной температурой, которая зависит от температуры и состава входящего газа. Катализатор конверсии водяного газа может быть медно-цинковым глиноземным низко- или среднетемпературным катализатором конверсии, содержащим железо высокотемпературным катализатором конверсии или содержащим кобальт кислым катализатором конверсии.

Количеством пара желательно управлять таким образом, чтобы объемное соотношение общего количества пара к синтез-газу в смеси синтез-газа, подаваемой к катализатору, находилось в диапазоне от 0,2:1 до 4:1, предпочтительно в диапазоне от 0,25:1 до 2,5:1.

Входная температура процесса конверсии водяного газа может находиться в диапазоне от 190°C до 390°C. Процесс конверсии предпочтительно протекает адиабатическим образом без охлаждения слоя катализатора, хотя при желании может быть применено некоторое охлаждение, например, путем пропускания охлаждающей воды под давлением через трубы или пластины, расположенные в слое катализатора.

Процесс предпочтительно проводится при повышенном давлении в диапазоне от 1 до 100 абс. бар, более предпочтительно от 15 до 50 абс. бар.

Может использоваться любой подходящий катализатор конверсии водяного газа, который является достаточно активным при температуре входящего водяного газа.

В одном варианте осуществления материалы первого и второго катализатора содержат высокотемпературный катализатор конверсии, содержащий один или более оксидов железа, стабилизированных оксидом хрома и/или глиноземом, который может опционально содержать оксид цинка и одно или более соединений меди. Могут использоваться также традиционные промотированные оксидом хрома магнетитовые катализаторы. Оксидные железохромовые катализаторы конверсии традиционно производятся путем осаждения соединений железа и хрома (которые распадаются до оксидов после нагревания) из раствора солей железа и хрома при добавлении подходящего щелочного реагента, например гидроксида или карбоната натрия. Полученный осадок затем промывается, сушится, прокаливается и таблетруется для того, чтобы сформировать пеллеты прекурсора катализатора. Этот прекурсор предпочтительно имеет содержание оксида железа (Fe_2O_3) от 60 до 95 мас.%. Предпочтительно атомное соотношение железа к хрому в прекурсоре составляет от 6 до 20, в частности от 8 до 12. Прекурсор может содержать оксиды других металлов, например алюминия, марганца и особенно меди. Особенно предпочтительные прекурсоры имеют атомное соотношение железа к меди от 10:1 до 100:1. Перед использованием для реакции конверсии пеллеты подвергаются такому восстановлению, при котором оксид железа восстанавливается до магнетита (Fe_3O_4), а ангидрид хромовой кислоты (триоксид хрома) восстанавливается до полупроцентного оксида хрома (Cr_2O_3). Это восстановление часто выполняется в емкости, в которой проводится реакция конверсии. Это восстановление приводит к усадке частиц катализатора, и поэтому настоящее изобретение является особенно полезным для содержащих железо высокотемпературных катализаторов конверсии. Мы нашли, что активность катализатора может быть значительно увеличена путем включения в пеллеты прекурсора катализатора частиц прекурсора катализатора с аспектным соотношением по меньшей мере 2 и максимальным размером по меньшей мере 5000Å (500 нм) и предпочтительно меньше чем 15000Å (1500 нм). Предпочтительно промотированный оксидом хрома магнетитовый катализатор содержит иглообразные частицы оксида железа. Такие катализаторы описываются в патентном документе US 5656566. Особенно подходящими коммерчески доступными высокотемпературными катализаторами конверсии водяного газа являются KATALCO_{JM}TM 71-5, KATALCO_{JM}TM 71-6, KATALCO_{JM}TM, 71-5M и KATALCO_{JM}TM 71-6M производства компании Johnson Matthey PLC. Обозначение "M" указывает катализатор с более малым размером частиц, подходящий для использования в части для осевого потока слоя катализатора по настоящему изобретению.

Альтернативно может быть желательно по меньшей мере частично заменить оксид хрома глиноземом или другим стабилизирующим оксидом. Желательно, чтобы оксид цинка и медь также присутствовали. Такие катализаторы описываются, например, в патентном документе WO2009078979.

В другом варианте осуществления материалы первого и второго катализатора содержат низкотемпературные катализаторы конверсии, содержащие медь, оксид цинка и глинозем. Предпочтительными катализаторами являются катализаторы Cu/ZnO/глинозем, более предпочтительно содержащие медь (в пересчете на атомы Cu) активного катализатора в диапазоне от 15 до 50 мас.%, оксид цинка в диапазоне от 20 до 90 мас.%, глинозем в диапазоне от 5 до 60 мас.% и опционально один или более ускорителей, таких как оксиды щелочных металлов. Особенно подходящие композиции катализатора и прекурсора катализатора описываются в патентном документе US 4788175. Особенно подходящими коммерчески доступными высокотемпературными катализаторами конверсии водяного газа являются KATALCO_{JM}TM 83-3, KATALCO_{JM}TM 83-3X, KATALCO_{JM}TM 83-3M и KATALCO_{JM}TM 83-3MX производства компании

Johnson Matthey PLC. Обозначение "М" указывает катализатор с более малым размером частиц, подходящий для использования в части для осевого потока слоя катализатора по настоящему изобретению.

В другом варианте осуществления материалы первого и второго катализатора содержат кислый катализатор конверсии, содержащий от 1 до 5 мас.% кобальта и от 5 до 15 мас.% молибдена, опционально с дополнительными оксидами, такими как оксид магния и/или диоксид титана, на подходящем носителе, таком как алюминат кальция или глинозем. Такие катализаторы часто изготавливаются путем пропитки композиции оксидного носителя соединениями кобальта и молибдена и нагревания полученной композиции для того, чтобы преобразовать соединения кобальта и молибдена в их соответствующие оксиды. При использовании или перед использованием, если это желательно, оксиды кобальта и молибдена могут быть сульфированы подходящим сернистым соединением, таким как сероводород. Такие катализаторы описываются, например, в патентных документах GB 1087987, GB1213343 и GB940960. Особенно подходящим коммерчески доступным кислым катализатором конверсии является KATALCO_{JM}TM K8-11 производства компании Johnson Matthey PLC.

Емкость может использоваться отдельно, но предпочтительно он используется в комбинации с другими емкостями конверсии водяного газа. В одном предпочтительном варианте осуществления емкость используется в комбинации с одним или более адиабатическими емкостями или емкостями с газовым охлаждением, каждая из которых содержит подходящий катализатор конверсии водяного газа.

Полученный поток конвертированного газа может быть подвергнут дополнительной обработке, включающей в себя стадии: охлаждения потока конвертированного газа до температуры ниже точки росы, чтобы сконденсировать воду; отделения от него полученного конденсата с тем, чтобы сформировать поток сухого конвертированного газа; подачи потока сухого конвертированного газа к блоку промывки газа, функционирующему посредством противотока растворителя для производства продуктового синтез-газа, обогащенного водородом; и сбора продуктового синтез-газа из блока промывки газа.

После такой дополнительно обработки для удаления воды и регулировки содержания двуокиси углерода продуктовый синтез-газ может использоваться в последующих процессах для производства аммиака, метанола, диметилового эфира (DME), жидкостей Фишера-Тропша (FT) или заместителя природного газа (SNG). Когда требуется более высокая степень конверсии водяного газа, например при получении водорода для синтеза аммиака или топлива с низким содержанием углерода для его сжигания в газовой турбине, могут быть выполнены дополнительные стадии конверсии водяного газа.

Далее настоящее изобретение иллюстрируется со ссылкой на сопутствующие чертежи, в которых:

фиг. 1 представляет собой поперечное сечение емкости в соответствии с первым вариантом осуществления настоящего изобретения; и

фиг. 2 представляет собой поперечное сечение емкости в соответствии со вторым вариантом осуществления настоящего изобретения.

На фиг. 1 емкость, адаптированная для осевого и направленного внутрь для радиального потока 10, содержит удлиненную цилиндрическую оболочку 12, вертикально выровненную с первым куполообразным концом 14 снизу, и вторым куполообразным концом 16 сверху. Первый конец 14 имеет выходную трубу 18 технологической текучей среды, расположенную на одной линии с вертикальной осью емкости. Второй конец имеет выпуск 20 для технологической текучей среды, также расположенное на одной линии с вертикальной осью емкости и смежное с отверстием 22 загрузки катализатора.

Оболочка 12 содержит средства удерживания катализатора, содержащие внешний перфорированный цилиндр 24 и внутренний перфорированный цилиндр 26, расположенные коаксиально внутри оболочки и установленные между первой неперфорированной круглой дефлекторной пластиной 28 около второго конца 16 и второй неперфорированной кольцевой дефлекторной пластиной 30 около первого конца 14. Внутренний перфорированный цилиндр 26 содержит верхнюю часть 32 без перфорации. Катализатор, например катализатор конверсии водяного газа, располагается между внутренним 24 и внешним 26 перфорированными цилиндрами. Часть 32 внутреннего перфорированного цилиндра 26 без отверстий определяет часть 34 для осевого потока слоя катализатора. Часть 36 для радиального потока слоя катализатора расположена непосредственно ниже части 34 для осевого потока. Диаметр первой круглой дефлекторной пластины 28 примерно равен диаметру внутреннего перфорированного цилиндра 26. Вторая кольцевая дефлекторная пластина 30 проходит от внутренней части оболочки 12 к внутреннему перфорированному цилиндру 26. Периферийная полость 38 формируется между наружной стороной внешнего перфорированного цилиндра 24 и внутренней стенкой оболочки 12. Центральная полость 40 формируется внутри внутреннего цилиндра 26. Хотя это и не показано, катализатор может также быть размещен как слой выше дефлекторной пластины 28, хотя внешний перфорированный цилиндр 24 должен был бы проходить на глубину катализатора для того, чтобы предотвратить его попадание в периферийную полость 38.

Следовательно, слой катализатора содержит часть 36 для радиального потока и часть 34 для осевого потока. Катализатор загружается через загрузочное отверстие 22 путем помещения первого катализатора в виде частиц в часть 36 для радиального потока, а затем помещения второго катализатора в часть 34 для осевого потока. В настоящем изобретении размер частиц второго катализатора, загруженного в часть 34 для осевого потока, является более мелким, чем размер частиц материала первого катализатора, загру-

женного в часть 36 для радиального потока.

При использовании технологическая текучая среда, такая как синтез-газ, смешанный с паром, вводится в емкость 10 через выпуск 20 для технологической текучей среды во втором конце 16 и направляется дефлекторной пластиной 28 к поверхности катализатора в части 34 для осевого потока, а также к периферийной полости 38 внутри оболочки 12. Дефлекторная пластина 30 препятствует байпасу технологической текучей среды вокруг слоя катализатора. Технологическая текучая среда затем проходит в осевом направлении через часть 34 для осевого потока слоя катализатора и радиально внутрь через часть 36 для радиального потока катализатора к центральной полости 40. Полученная прореагировавшая технологическая текучая среда направляется затем к выпуску 18 для технологической текучей среды, из которого может извлекаться прореагировавшая технологическая текучая среда.

На фиг. 2а емкость, адаптированная для осевого и направленного наружу для радиального потока, содержит удлиненную цилиндрическую оболочку 12, расположенную вертикально так, чтобы первый куполообразный конец 14 находился снизу, а второй куполообразный конец 16 находился сверху. Первый конец 14 имеет выходную трубу 18 технологической текучей среды, расположенную вдоль вертикальной оси емкости. Второй конец имеет выпуск 20 для технологической текучей среды, также расположенный вдоль вертикальной оси емкости и смежный с отверстием 22 загрузки катализатора.

Оболочка 12 содержит средства удерживания катализатора, содержащие внешний перфорированный цилиндр 24 и внутренний перфорированный цилиндр 26, расположенные коаксиально внутри оболочки и установленные между первой неперфорированной круглой дефлекторной пластиной 50 около первого конца 14 и второй неперфорированной кольцевой пластиной дефлекторной 52 около второго конца 16. Внешний перфорированный цилиндр 24 содержит верхнюю часть 32 без перфорации. Катализатор, например катализатор конверсии водяного газа, располагается между внутренним 24 и внешним 26 перфорированными цилиндрами. Часть 32 внешнего перфорированного цилиндра 24 без перфорации определяет часть 34 для осевого потока слоя катализатора. Часть 36 для радиального потока слоя катализатора расположена непосредственно ниже части 34 для осевого потока. Диаметр первой круглой дефлекторной пластины 50 примерно равен диаметру внешнего перфорированного цилиндра 24. Вторая кольцевая дефлекторная пластина 52 проходит от внутренней части оболочки 12 к внешнему перфорированному цилиндру 24. Периферийная полость 38 формируется между наружной стороной внешнего перфорированного цилиндра 24 и внутренней стенкой оболочки 12. Центральная полость 40 формируется внутри внутреннего цилиндра 26.

Следовательно, слой катализатора содержит часть 36 для радиального потока и часть 34 для осевого потока. Катализатор загружается через загрузочное отверстие 22 путем помещения первого катализатора в виде частиц в часть 36 для радиального потока, а затем помещения второго катализатора в часть 34 для осевого потока. В настоящем изобретении размер частиц второго катализатора, загруженного в часть 34 для осевого потока, является более мелким, чем размер частиц материала первого катализатора, загруженного в часть 36 для радиального потока.

При использовании технологическая текучая среда, такая как синтез-газ, смешанный с паром, вводится в емкость через выпуск 20 для технологической текучей среды во втором конце 16 и направляется дефлекторной пластиной 52 к поверхности катализатора в части 34 для осевого потока, а также к центральной полости 40. Дефлекторная пластина 50 препятствует байпасу технологической текучей среды вокруг слоя катализатора. Технологическая текучая среда проходит в осевом направлении через часть 34 для осевого потока слоя катализатора и радиально наружу через часть 36 для радиального потока катализатора к периферийной полости 38. Полученная прореагировавшая технологическая текучая среда направляется затем к выпуску 18 для технологической текучей среды, из которого может извлекаться прореагировавшая технологическая текучая среда.

На фиг. 1 и 2 поток через емкость иллюстрируется жирными стрелками (→).

Настоящее изобретение дополнительно иллюстрируется ссылкой на следующий пример.

Пример 1.

Была смоделирована осецентрированная высокотемпературная емкость конверсии в соответствии с фиг. 1, имеющая слой катализатора с частью для осевого потока, находящейся на части для радиального потока. Материалы первого и второго катализатора были промотированными оксидом хрома магнетитовыми катализаторами, содержащими игольчатые частицы оксида железа, как описано в патентном документе US 5656566.

Объем слоя катализатора был следующим:

часть для осевого потока 4 м^3 ;

часть для радиального потока 40 м^3 .

Уменьшение оседания материала в осевой секции с 8 до 3% за счет использования частиц катализатора с меньшим размером уменьшает риск байпаса или требуемый объем на 5% или на $0,2 \text{ м}^3$ соответственно.

Замена катализатора в осевой секции на катализатор с меньшим размером частиц (то есть Katalco_{JM}TM 71-5 на 71-5M или 71-6 на 71-6M) уменьшает риск байпаса и/или требуемый объем приблизительно на 30% ($1,2 \text{ м}^3$) с небольшим влиянием на эффективность.

Свойства катализаторов Katalco_{JM}TM 71-5, 71-5М, 71-6 и 71-6М описаны ниже. Эти катализаторы имеют форму цилиндрических пеллет, и каждый из них имеет типичную плотность загрузки, равную приблизительно 1360 кг/м³.

Катализатор	Katalco _{JM} TM	Katalco _{JM} TM	Katalco _{JM} TM	Katalco _{JM} TM
	71-5	71-5М	71-6	71-6М
Диаметр (мм)	8,5	5,4	8,3	5,2
Длина (мм)	4,9	3,6	4,7	3,4

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Емкость (10) для осецентрированного потока, содержащая слой катализатора в виде частиц, имеющий часть (36) для радиального потока и часть (34) для осевого потока, поддерживаемую и находящуюся в сообщении по текучей среде с частью радиального потока, отличающаяся тем, что этот слой содержит материал первого катализатора в части (36) для радиального потока и материал второго катализатора в части (34) для осевого потока, причем материал второго катализатора имеет более мелкие частицы, чем материал первого катализатора, причем средства удерживания (24, 26, 28, 30) размещены внутри емкости, причем средства удерживания содержат одно или более перфорированных сит (24, 26) и перфорированные дефлекторы (28, 30), которые выполнены с возможностью направления потока технологической текучей среды из впуска (20) через часть для осевого потока слоя катализатора, а затем через часть для радиального потока слоя катализатора, а затем к выпуску (18), причем средства удерживания расположены внутри емкости и выполнены с возможностью пропускания технологической текучей среды, входящей через впуск для технологической текучей среды, ко второму катализатору в части для осевого потока, а также к периферийной полости (38), к первому катализатору, находящемуся в части для радиального потока, к центральной полости (40) и к выпуску для технологической текучей среды.

2. Емкость (10) для осецентрированного потока, содержащая слой катализатора в виде частиц, имеющий часть (36) для радиального потока и часть (34) для осевого потока, поддерживаемую и находящуюся в сообщении по текучей среде с частью для радиального потока, отличающаяся тем, что этот слой содержит материал первого катализатора в части (36) для радиального потока и материал второго катализатора в части (34) для осевого потока, причем материал второго катализатора имеет более мелкие частицы, чем материал первого катализатора, причем средства удерживания (24, 26, 50, 52) размещены внутри емкости, причем средства удерживания содержат одно или более перфорированных сит (24, 26) и перфорированные дефлекторы (50, 52), которые выполнены с возможностью направления потока технологической текучей среды из впуска (20) через часть для осевого потока слоя катализатора, а затем через часть для радиального потока слоя катализатора, а затем к выпуску (18), причем средства удерживания расположены внутри емкости и выполнены с возможностью пропускания технологической текучей среды, входящей через впуск для технологической текучей среды, ко второму катализатору в части для осевого потока, а также к центральной полости (40), к первому катализатору, находящемуся в части для радиального потока, к периферийной полости (38) и к выпуску для технологической текучей среды.

3. Емкость по п.1, в которой средства удерживания содержат внешний перфорированный цилиндр (24) и внутренний перфорированный цилиндр (26), упомянутые цилиндры устанавливаются внутри емкости между двумя противоположными перфорированными пластинами (28, 30) дефлектора, одна (28) из которых имеет круглую форму вокруг диаметра внутреннего цилиндра (26), а другая (30) имеет кольцевую форму с шириной, по меньшей мере, равной расстоянию отделения внешнего цилиндра от внутреннего цилиндра.

4. Емкость по п.3, в которой внешний перфорированный цилиндр замещен множеством жестких перфорированных хордовых, полукруглых или С-образных пластин или труб, сформированных такими пластинами в комбинации с жесткими перфорированными торцевыми пластинами, которые располагаются вокруг внутренней стенки оболочки для того, чтобы обеспечить периферийную полость.

5. Емкость по п.3 или 4, в которой внутренний цилиндр содержит на одном своем конце секцию без отверстий, так, чтобы поток через часть, находящуюся в этой секции, был осевым.

6. Емкость по п.2, в которой средства удерживания содержат внешний перфорированный цилиндр (24) и внутренний перфорированный цилиндр (26), упомянутые цилиндры установлены внутри емкости между двумя противоположными перфорированными пластинами (50, 52) дефлектора, одна (50) из которых имеет круглую форму вокруг диаметра внешнего цилиндра (24), а другая (52) имеет кольцевую форму с шириной, равной расстоянию отделения внешнего цилиндра (24) от внешней части стенки емкости, так что периферийная полость (38) сформирована между внешним перфорированным цилиндром (24) и внутренней стенкой оболочки (12), и центральная полость (40) обеспечена внутри внутреннего перфорированного цилиндра (26).

7. Емкость по п.6, в которой внешний перфорированный цилиндр замещен множеством жестких перфорированных хордовых, полукруглых или С-образных пластин или труб, сформированных такими

пластинами в комбинации с жесткими неперфорированными торцевыми пластинами, которые располагаются вокруг внутренней стенки оболочки для того, чтобы обеспечить периферийную полость.

8. Емкость по п.6 или 7, в которой внешний цилиндр, или пластины, или трубы, определяющие периферийную полость, имеют секцию (32) без перфорации, так, чтобы поток через часть, содержащуюся в этой секции, был осевым.

9. Емкость по любому из пп.1-8, в которой перфорированное сито размещено между материалом первого катализатора и материалом второго катализатора.

10. Емкость по любому из пп.1-9, в которой центральная полость содержит теплообменник.

11. Способ для загрузки емкости (10) для осецентрированного потока по любому из пп.1-10, содержащей слой катализатора в виде частиц, имеющий часть (36) радиального потока и часть (34) для осевого потока, поддерживаемую и находящуюся в сообщении по текучей среде с частью радиального потока, отличающийся тем, что загрузку осуществляют путем (i) помещения материала первого катализатора в часть (36) для радиального потока и (ii) помещения материала второго катализатора в часть (34) для осевого потока, причем материал второго катализатора имеет более мелкие частицы, чем материал первого катализатора, причем емкость содержит средства (24, 26, 28, 30, 50, 52) удерживания, размещенные внутри емкости, причем данные средства удерживания содержат одно или более перфорированных сит (24, 26) и неперфорированных дефлекторов (28, 30, 50, 52), которые способны направлять поток технологической текучей среды от впуска (20) через часть (34) для осевого потока слоя катализатора, а затем через часть (36) для радиального потока слоя катализатора, а затем к выпуску (18), причем средства удерживания расположены внутри емкости таким образом, чтобы технологическая текучая среда, входящая через выпуск для технологической текучей среды, проходила ко второму катализатору в части для осевого потока, а также либо к периферийной полости (38), из которой она может проходить радиально внутрь через первый катализатор, находящийся в части для радиального потока, к центральной полости (40), либо к центральной полости, из которой она может проходить радиально наружу через первый катализатор к периферийной полости, из которой она может проходить к выпуску для технологической текучей среды.

12. Способ по п.11, в котором часть материала второго катализатора, предпочтительно <50 об.% части для осевого потока, замещается материалом первого катализатора.

13. Способ по п.11 или 12, в котором материал первого катализатора подается самотеком, или под вакуумом, или под давлением с помощью шланга в часть для радиального потока емкости, а затем второй катализатор подается самотеком, или под вакуумом, или под давлением с помощью шланга в часть осевого потока емкости, предпочтительно с использованием метода плотной загрузки.

14. Способ по любому из пп.11-13, в котором первый и второй катализаторы имеют форму гранул, пеллетов или экструдатов.

15. Способ по п.14, в котором гранулы, пеллеты или экструдаты имеют ширину или диаметр в диапазоне от 1 до 25 мм и аспектное соотношение (то есть отношение длина/диаметр или ширина) ≤ 6 .

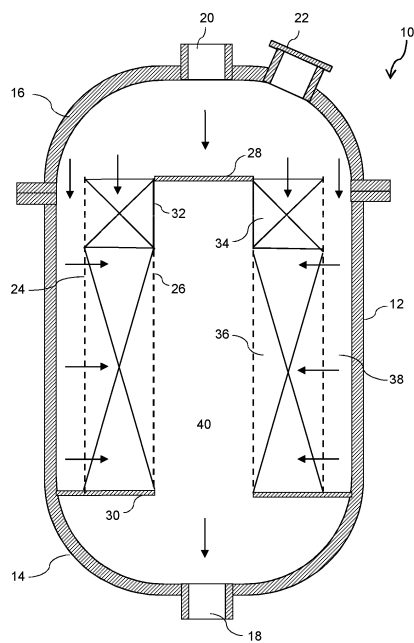
16. Способ по любому из пп.11-15, в котором длина, и/или ширина, и/или высота частиц второго катализатора $\leq 80\%$ длины, и/или ширины, и/или высоты частиц первого катализатора.

17. Способ для выполнения каталитической реакции, отличающийся тем, что осуществляется путем пропускания технологических текучих сред через емкость по любому из пп.1-10, содержащую материал первого катализатора и материал второго катализатора.

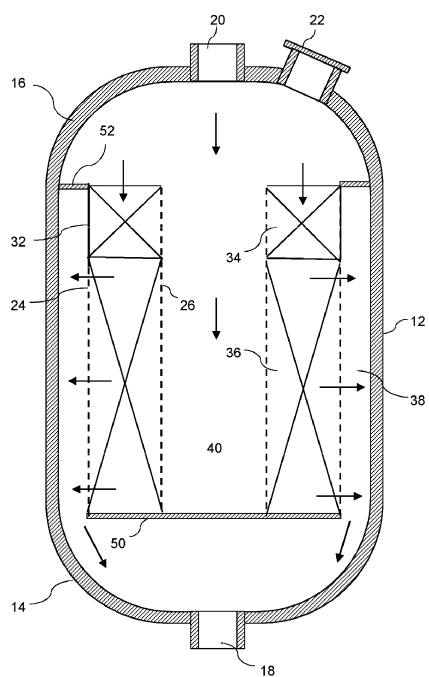
18. Способ по п.17, в котором технологическая текучая среда, подаваемая в емкость, является синтез-газом, а первый катализатор и второй катализатор выбираются из катализаторов очистки синтез-газа или катализаторов конверсии синтез-газа.

19. Способ по п.18, в котором катализаторы конверсии синтез-газа выбираются из катализаторов конверсии водяного газа, катализаторов метанизации, катализаторов синтеза метанола или катализаторов синтеза аммиака.

20. Способ по п.19, в котором катализаторы конверсии водяного газа выбираются из медноцинковых глиноземных низко- или среднетемпературных катализаторов конверсии, содержащих железо высокотемпературных катализаторов конверсии или содержащих кобальт кислых катализаторов конверсии.



Фиг. 1



Фиг. 2

