(19) Евразийское патентное ведомство

(11) 034701 (13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.03.10

(21) Номер заявки
201891052

(22) Дата подачи заявки
2016.10.14

(51) Int. Cl. ***C01B 3/16*** (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
C01B 3/48 (2006.01)

(54) ПРОЦЕСС КОНВЕРСИИ ВОДЯНОГО ГАЗА

(31) **1519133.1**
(32) **2015.10.29**
(33) **GB**
(43) **2018.10.31**
(86) **PCT/GB2016/053182**
(87) **WO 2017/072480 2017.05.04**

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

(72) Изобретатель:
Каузинз Мэттью Джон, Мариго Микеле, Маккидд Никола Кэмпбелл, Сенджелоу Уилльям Морис (GB)

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

(56) US-A1-2012202681
WO-A1-2010029325
EP-A1-2323762
WO-A1-2010029324
GB-A-1323064

(57) Описан способ повышения содержания водорода в смеси синтез-газа, содержащей водород, оксиды углерода и пар, включающий стадии, на которых пропускают смесь синтез-газа при температуре на входе в диапазоне 170-500°C над катализатором конверсии водяного газа с образованием обогащенной водородом смеси конвертированного газа, при этом катализатор конверсии водяного газа имеет форму цилиндрических гранул длиной C и диаметром D, при этом на поверхности цилиндрической гранулы имеются две или более канавки, идущие вдоль ее длины, указанный цилиндр не имеет сквозных отверстий и имеет куполообразные концы длиной A и B, при этом (A+B+C)/D лежит в диапазоне от 0,25 до 1,25, а (A+B)/C лежит в диапазоне от 0,03 до 0,30.

034701 B1

034701 B1

Настоящее изобретение относится к процессам конверсии водяного газа.

Процесс конверсии водяного газа хорошо разработан в качестве средства увеличения содержания водорода и/или уменьшения содержания монооксида углерода в синтез-газе, производимом посредством парового риформинга, частичного окисления и газификации углеводородного и углеродсодержащего сырья. Реакция может быть представлена следующим образом:

$$H_2O+CO \leftrightarrow H_2+CO_2$$

Эта реакция умеренно экзотермическая, и благоприятное равновесие достигается при низких температурах. Однако для достижения приемлемой степени конверсии широкое распространение получили железосодержащие катализаторы, так называемые катализаторы высокотемпературных процессов конверсии (high-temperature-shift - HTS) водяного газа. Катализаторы HTS могут использоваться в сочетании с катализаторами среднетемпературных и низкотемпературных процессов конверсии водяного газа, которые обычно в зависимости от требований процесса основаны на меди. Объем и выбор используемых материалов зависит от требуемого предельного содержания монооксида углерода в потоке получаемого газа, а также от присутствия примесей. Размер слоя зависит от этих ограничений и требуемого срока службы, из-за чего большинство резервуаров с катализатором HTS имеют относительно большой размер. Промышленные катализаторы конверсии водяного газа основываются на гранулах простой цилиндрической формы. Таким образом, на предприятиях, где осуществляются процессы конверсии водяного газа, возникает проблема выбора между активностью более мелких гранул за счет повышения падения давления или снижения падения давления за счет снижения производительности.

В US 4328130 описан формованный катализатор в форме цилиндра со множеством продольных каналов, идущих радиально от окружности цилиндра и определяющих наличие выступов между ними, при этом максимальная ширина выступов больше, чем максимальная ширина каналов. Описанные катализаторы имеют 2, 3 или 4 канала в форме усеченной V.

В WO 2010/029325 описан каталитический блок в форме цилиндра, имеющий длину C и диаметр D, при этом на наружной поверхности блока имеются две или более канавки, идущие вдоль его длины, при этом указанный цилиндр имеет куполообразные концы длиной A и B, так что (A+B+C)/D лежит в диапазоне от 0,50 до 2,00, а (A+B)/C лежит в диапазоне от 0,40 до 5,00.

Хотя эти катализаторы обладают увеличенной геометрической площадью поверхности, они не решают проблемы, связанные с большим размером слоя катализаторов конверсии водяного газа. Настоящее изобретение направлено на преодоление ограничений, связанных с процессом диффузии, накладываемых на параметры материалов известного уровня техники.

Следовательно, изобретением обеспечивается способ повышения содержания водорода в смеси синтез-газа, содержащей водород, оксиды углерода и пар, включающий стадии, на которых пропускают смесь синтез-газа при температуре на входе в диапазоне 170-500°C над катализатором конверсии водяного газа с образованием обогащенной водородом смеси конвертированного газа, при этом катализатор конверсии водяного газа имеет форму цилиндрических гранул длиной C и диаметром D, при этом на поверхности цилиндрической гранулы имеется две или более канавки, идущие вдоль ее длины, указанный цилиндр не имеет сквозных отверстий и имеет куполообразные концы длиной A и B, при этом (A+B+C)/D лежит в диапазоне от 0,25 до 1,25, а (A+B)/C лежит в диапазоне от 0,03 до 0,30.

Формованные гранулы катализатора обеспечивают улучшение параметров процесса, включая повышение активности при высокотемпературной конверсии на >4% и уменьшение падения давления на >10% по сравнению с выпускаемыми серийно катализаторами.

В соответствии с настоящим изобретением синтез-газ может представлять собой любой синтез-газ, содержащий водород и оксиды углерода, например содержащий водород, монооксид углерода и диоксид углерода, полученный в результате каталитического парового риформинга, автотермического риформинга или вторичного риформинга углеводородного сырья, такого как природный газ или нафта, или в результате газификации углеродсодержащего сырья или биомассы, например угля или биомассы. Содержание монооксида углерода в синтез-газе, направляемом на катализатор, может лежать в диапазоне 3-70 мол.% в пересчете на сухой газ. Для смесей синтез-газа, полученных путем парового риформинга, содержание монооксида углерода может лежать в диапазоне 10-30 мол.% в пересчете на сухой газ, для смесей синтез-газа, полученных путем частичного окисления или газификации, содержание монооксида углерода может лежать в диапазоне 30-70 мол.% в пересчете на сухой газ. Смесь синтез-газа также может представлять собой смесь конвертированного синтез-газа, полученную из процесса конверсии водяного газа выше по потоку, в которой содержание монооксида углерода может лежать в диапазоне 3-10 мол.% в пересчете на сухой газ. Под "сухим газом" понимается состав газовой смеси без учета содержания пара.

Для проведения реакции конверсии водяного газа в синтез-газе должно содержаться достаточное количество пара. Если синтез-газ, полученный посредством таких процессов, как паровой риформинг, может содержать достаточно пара, то активный синтез-газ, полученный путем частичного окисления или газификации, как правило, характеризуется дефицитом пара, и пар к нему затем предпочтительно добавляют. Если требуется добавление пара, пар может быть введен путем прямой инжекции или иными средствами, например при помощи сатуратора или отпарной колонны. Количество пара желательно регули-

руют так, чтобы объемное отношение общее количество пара:синтез-газ (т.е. сухой газ) в исходной смеси синтез-газа, подаваемой на катализатор, лежало в диапазоне от 0,3:1 до 4:1, предпочтительно в диапазоне от 0,3:1 до 2,5:1.

Температура на входе процесса конверсии водяного газа может лежать в диапазоне 170-500°C.

Процесс конверсии водяного газа может проводиться с различными катализаторами в зависимости от температуры на входе и требуемой степени конверсии монооксида углерода.

Для высокотемпературных процессов конверсии водяного газа температура на входе предпочтительно соответствует диапазону 280-500°C, особенно предпочтительно 300-450°C, наиболее предпочтительно 310-380°C, при которой достигаются максимальные параметры катализатора в течение длительного периода. Процессы конверсии водяного газа предпочтительно осуществляют в адиабатических условиях без охлаждения слоя катализатора, хотя, если нужно, некоторое охлаждение может быть применено, например, путем пропускания охлаждающей воды под давлением по трубкам, расположенным в слое катализатора. Температура на выходе из резервуара конверсии составляет предпочтительно ≤600°C, более предпочтительно ≤550°C с целью максимального увеличения срока службы и производительности катализатора. Процесс предпочтительно проводят при повышенном давлении, лежащем в диапазоне 1-100 бар абс., более предпочтительно 15-50 бар абс.

В процессе низкотемпературной конверсии газ, содержащий монооксид углерода (предпочтительно до 4% об./об. в пересчете на сухой газ) и пар (в молярном отношении количества пара к общему количеству сухого газа обычно в диапазоне от 0,3 до 1,5), подают при температуре на входе в диапазоне 170-250°C и пропускают над медьсодержащим катализатором в адиабатическом неподвижном слое с температурой на выходе в диапазоне от 200 до 300°C под давлением в диапазоне 15-50 бар. абс. Обычно подаваемый на вход газ получен путем высокотемпературной конверсии, и содержание монооксида углерода в нем уменьшено в ходе реакции над железосодержащим катализатором с температурой на выходе, лежащей в диапазоне от 400 до 500°C, после чего газ охлажден путем косвенного теплообмена. На выходе содержание монооксида углерода обычно лежит в диапазоне от 0,1 до 1,0%, в частности составляет менее 0,5% об./об. в пересчете на сухой газ.

В процессах среднетемпературной конверсии газ, содержащий монооксид углерода и пар, подают под давлением в диапазоне 15-50 бар абс. на медьсодержащий катализатор при температуре на входе обычно в диапазоне от 200 до 240°C, хотя температура на входе может составлять до 280°C, температура на выходе обычно составляет до 300°C, но может быть и выше, до 360°C.

При так называемой изотермической конверсии медьсодержащий катализатор используют в контакте с теплообменными поверхностями. Хладагентом, как правило, является вода под таким давлением, что имеет место частичное или полное испарение. Температура на входе может лежать в диапазоне 200-300°C. Пригодным давлением является давление от 15 до 50 бар абс., и получаемый пар может быть использован, например, для приведения в действие турбины, в качестве технологического пара для реакции конверсии или на предшествующей технологической стадии, на которой получают исходный газ для конверсии. Вода может находиться в трубках, окруженных катализатором, или наоборот.

Процесс желательно проводят при температуре выше точки росы с целью предотвращения конденсации на катализаторе.

Могут быть использованы любые пригодные катализаторы конверсии водяного газа, активные при температуре на входе.

Катализатор конверсии водяного газа может представлять собой катализатор высокотемпературной конверсии, включающий один или несколько оксидов железа, стабилизированных оксидом хрома и/или оксидом алюминия, который может, необязательно, содержать оксид цинка и одно или несколько соединений меди. Могут быть использованы обычные промотированные оксидом хрома магнетитные катализаторы. Катализаторы конверсии водяного газа, состоящие из оксида железа и оксида хрома, обычно изготавливают путем осаждения соединений железа и хрома (которые разлагаются до оксидов при нагревании) из раствора солей железа и хрома путем добавления надлежащего щелочного реагента, например карбоната или гидроксида натрия. Полученный осадок затем промывают, сушат, необязательно, обжигают и гранулируют с получением гранул прекурсора катализатора. Прекурсор характеризуется предпочтительно содержанием оксида железа (выраженного как Fe_2O_3) от 60 до 95 вес.%. Предпочтительно атомное отношение железа к хрому в прекурсоре лежит в диапазоне от 6 до 20, особенно предпочтительно от 8 до 12. Прекурсор может содержать оксиды других металлов, например алюминия, марганца или особенно меди. Особенно предпочтительные прекурсоры характеризуются атомным отношением железа к меди от 10:1 до 100:1. Перед использованием в реакции конверсии гранулы подвергают воздействию восстановительных условий, при этом оксид железа восстанавливается до магнетита (Fe_3O_4), а какой-либо присутствующий триоксид хрома восстанавливается до сесквиоксида (Cr_2O_3). Такое восстановление часто проводят в реакторе, где должна проводиться реакция конверсии водяного газа. Активность катализатора может быть существенно повышена путем введения в гранулы прекурсора катализатора частиц с аспектным отношением по меньшей мере 2 и максимальным размером по меньшей мере 5000 Å (500 нм), предпочтительно меньше 15000 Å (1500 нм). Предпочтительно промотированный хромом маг-

нетитный катализатор включает игольчатые частицы оксида железа. Подобные композиции катализатора описаны в US 5656566.

В качестве альтернативы может оказаться желательным, по меньшей мере частично, заменить оксид хрома в катализаторе HTS на основе железа оксидом алюминия или другим стабилизирующим оксидом. Также желательно присутствуют оксид цинка и медь. Подобные катализаторы описаны, например, в EP 2237882.

В качестве альтернативы катализатор конверсии водяного газа может содержать композицию оксид цинка/оксид алюминия с добавками металла. Например, надлежащий катализатор содержит оксиды цинка и алюминия наряду с одним или несколькими промоторами, выбранными из Na, K, Rb, Cs, Cu, Ti, Zr, редкоземельных элементов и их смесей. Подобные катализаторы описаны, например, в EP 2924002.

В качестве альтернативы катализатор конверсии водяного газа может представлять собой катализатор низкотемпературной конверсии, среднетемпературной конверсии или изотермической конверсии. Такие катализаторы могут содержать медь, оксид цинка и оксид алюминия. Способы получения таких катализаторов описаны, например, в EP 2049249, EP 2599541, EP 1487578, EP 2240273 и EP 2442904.

В качестве альтернативы катализатор конверсии водяного газа может представлять собой кислый катализатор конверсии. Кислые катализаторы конверсии могут содержать 1-5 вес.% кобальта и 5-15% молибдена, необязательно, дополнительные оксиды, такие как оксид магния и/или диоксид титана, на надлежащей подложке, такой как оксид алюминия или алюминат кальция. Такие катализаторы часто изготавливают путем пропитки композиции оксидной подложки соединениями кобальта и молибдена и нагревания полученной композиции с целью превращения соединений кобальта и молибдена в соответствующие оксиды. При использовании или перед использованием оксиды кобальта и молибдена желательно сульфидируют надлежащим соединением серы, таким как сероводород. Подобные катализаторы описаны, например, в GB 1087987, GB 1213343 и GB 940960.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения катализатор конверсии водяного газа представляет собой катализатор высокотемпературной конверсии, а температура на входе лежит в диапазоне 280-500°C.

Гранулы могут быть изготовлены из порошкообразной композиции катализатора конверсии водяного газа, тем самым, катализатор изготавливается непосредственно. В качестве альтернативы формованные материалы подложи катализатора могут быть пропитаны одним или несколькими растворимыми соединениями каталитически активных металлов, либо суспензия одного или нескольких нерастворимых соединений каталитически активных металлов может быть нанесена на их поверхность.

Порошкообразные композиции катализатора конверсии водяного газа, содержащие каталитически активные металлы, могут быть получены путем смешивания соответствующих оксидов, карбонатов, гидроксидов или гидроксикарбонатов металлов или могут быть получены известными способами осаждения, при этом смесь растворимых солей осаждают, например, используя щелочной агент осаждения, сушат и, необязательно, обжигают.

В рамках настоящего изобретения используется гранулирование. Этот способ производства гранул катализатора может, следовательно, включать стадии (i) подачи порошкообразного катализатора конверсии водяного газа, необязательно, вместе со связующим и скользящим веществом, таким как графит или стеарат магния, в гранулирующую форму, (ii) сжатие порошка с образованием формованной гранулы и извлечение формованной гранулы из гранулирующей формы. Если нужно, может быть проведена последующая обработка, такая как обжиг. Обжиг может быть проведен на воздухе или в атмосфере инертного газа, такого как азот.

Если нужно, перед гранулированием порошкообразный катализатор конверсии водяного газа может быть подвергнут восстановлению и пассивации. Для восстановления на порошок воздействуют потоком восстановительного газа (например, газовым потоком, содержащим водород и/или монооксид углерода) с целью восстановления каталитически активного металла до элементной формы. Перед гранулированием требуется пассивация, или контролируемое окисление, с целью образования защитного оксидного слоя на восстановленном порошке. Подобные восстановленные и пассивированные материалы описаны в EP 2442904.

Настоящее изобретение особенно хорошо подходит для катализаторов высокотемпературной конверсии, содержащих оксиды железа и хрома, так как их усовершенствованные свойства позволяют проводить стадию обработки после гранулирования, тем самым может быть уменьшено содержание нежелательного Cr(VI) в катализаторе. Содержание Cr(VI) может быть уменьшено путем нагревания формованных гранул предпочтительно в инертной атмосфере, такой как атмосфера азота, после формования или путем воздействия на обожженные гранулы восстановительным агентом, таким как восстановительный газ (например, газом, содержащим водород и/или CO) или твердый восстановитель (например, сахар или стеарат).

Аспектное отношение цилиндрической гранулы, которое может быть определено как общая длина, деленная на диаметр, т.е. (A+B+C)/D, лежит в диапазоне от 0,25 до 1,25, предпочтительно от 0,5 до 1,0, более предпочтительно от 0,55 до 0,70, особенно предпочтительно от 0,55 до 0,66.

Оба конца гранулы могут быть куполообразными.

Куполообразные концы имеют длину A и B, которые могут быть равны или различны, но предпочтительно равны друг другу. Отношение куполообразной части к цилиндрической части гранулы катализатора (т.е. (A+B)/C) лежит в диапазоне от 0,03 до 0,3, предпочтительно от 0,05 до 0,25, более предпочтительно от 0,10 до 0,25. Было обнаружено, что такой размер куполообразной части лучше всего подходит для катализаторов конверсии водяного газа в сочетании с канавками.

В соответствии с настоящим изобретением C предпочтительно лежит в диапазоне от 2,5 до 6 мм, более предпочтительно от 3 до 5 мм, и D предпочтительно, лежит в диапазоне от 5 до 10 мм, более предпочтительно от 7 до 9 мм. A и B предпочтительно составляет от 0,1 до 0,5 мм, особенно от 0, 2 до 0,3 мм.

Цилиндрическая гранула может иметь две или более канавки, идущие вдоль ее длины. Слова "канавка" и "канал" могут использоваться взаимозаменяемо. Канавки могут быть изогнутыми или прямыми или сочетать и то, и другое. Предпочтительно канавки являются прямыми и идут в осевом направлении снаружи вдоль цилиндрической гранулы, так как в этом случае упрощается ее изготовление. Форма канавок может быть полукруглой, эллиптической, U-образной, V-образной, П-образной или сочетать варианты этих форм. Полукруглая, эллиптическая и U-образная форма канавок является предпочтительной, так как при этом обеспечивается большая прочность получаемых гранул по сравнению с другими формами.

Гранула катализатора может иметь от 2 до 12 или более канавок, которые желательно расположены симметрично, т.е. на одинаковом расстоянии друг от друга вдоль окружности гранулы. Предпочтительно наличие 3-7 канавок, в частности 3, 4 или 5 канавок или каналов. Наличие 5 канавок особенно предпочтительно. Когда канавки являются полукруглыми, эллиптическими или U-образными, они могут независимо друг от друга иметь ширину d", лежащую в диапазоне от 0,1 до 0,4D. В частности, авторами обнаружено, что ширина канавки от 0,1 до 0,25D является предпочтительной, когда имеется 5 или более канавок, ширина канавки от 0,2 до 0,3D является предпочтительной, когда имеется 4 канавки, ширина канавки от 0,25 до 0,4D является предпочтительной, когда имеется 3 канавки. Ширина канавки может лежать в диапазоне от 1 до 3 мм. Глубина канавки предпочтительно лежит в диапазоне от 0,5 до 1,5 мм. Авторами, в частности, обнаружено, что желательно ограничивать общую ширину канавок, т.е. общее отверстие величиной ≤35% окружности цилиндра, т.е. ≤0,35(πD), так как в этом случае предотвращается нежелательное взаимное сцепление соседних гранул в слое катализатора. Взаимное сцепление может приводить к уменьшению потока, а также вызывать разрушение катализатора из-за рычажного усилия.

Если нужно, канавки могут иметь закругленные края. Благодаря этому уменьшается взаимное сцепление и устраняются острые края, которые, в противном случае, могут быть подвержены истиранию. И взаимное сцепление, и истирание способствуют увеличению образования тонкодисперсных частиц и/или расколотых гранул катализатора, из-за чего снижается эффективность катализатора и увеличивается падение давления на слое катализатора. Закругленные края могут иметь радиус, лежащий в диапазоне от 0,03 до 0,09D.

В соответствии с настоящим изобретением гранула желательно не имеет сквозных отверстий. Сквозные отверстия полезны для увеличения геометрической площади поверхности и дополнительного уменьшения падения давления, однако они могут уменьшать прочность гранул на раздавливание, что перевешивает другие преимущества в процессах конверсии водяного газа.

Если нужно, один или оба куполообразных конца могут быть расположены так, чтобы образовывать выступ на одном или обоих концах цилиндрической части гранулы с целью облегчения изготовления гранулы. Ширина w' выступа может лежать в диапазоне от 0,2 до 1,0 мм.

В ходе реакции конверсии водяного газа большая часть CO в смеси синтез-газа превращается в CO_2, так что получаемая газовая смесь предпочтительно характеризуется содержанием CO ≤10% в пересчете на сухой газ, более предпочтительно ≤7,5 об.% в пересчете на сухой газ, наиболее предпочтительно ≤5,0 об.% в пересчете на сухой газ, особенно предпочтительно ≤2,5 об.% в пересчете на сухой газ.

Поток получаемого газа может быть использован в обычных процессах далее по технологическому потоку. Если катализатор конверсии водяного газа является катализатором высокотемпературной конверсии, поток получаемого газа может быть подвергнут одной или нескольким стадиям дополнительной конверсии, например среднетемпературной конверсии и/или низкотемпературной конверсии на одном или нескольких медных катализаторах в отдельном резервуаре, однако это может не требоваться. Следовательно, обогащенный водородом конвертированный газ с проведением или без проведения дополнительной конверсии может быть охлажден до температуры ниже точки росы для конденсации пара. Обезвоженная смесь конвертированного газа может быть использована для синтеза метанола, диметилового эфира, парафинов Фишера-Тропша, олефинов и в других процессах химического синтеза или может быть подвергнута стадии удаления CO_2 с целью получения синтез-газа для синтеза аммиака или потока водорода для получения электроэнергии как части комбинированного цикла производства электроэнергии с внутрицикловой газификацией угля (integrated coal gasification combined cycle - IGCC).

Далее изобретение дополнительно описано со ссылкой на чертежи, на которых

фиг. 1 представляет собой вид сбоку, вид сзади и изометрическое изображение первой гранулы катализатора, соответствующей настоящему изобретению, с тремя канавками,

фиг. 2 - вид сбоку, вид сзади и изометрическое изображение второй гранулы катализатора, соответствующей настоящему изобретению, с четырьмя канавками,

фиг. 3 - вид сбоку, вид сзади и изометрическое изображение третьей гранулы катализатора, соответствующей настоящему изобретению, с пятью канавками.

На фиг. 1, 2 и 3 в целом представлены гранулы 10 катализатора конверсии водяного газа в форме твердых цилиндров 12 длиной C и диаметром D, на которых имеется три, четыре или пять канавок 14, идущих вдоль длины, равномерно распределенных по окружности гранул 10. Цилиндры 12 имеют куполообразные концы 16, 18 длиной A и B. A и B одинаковы. Канавки 14 образуют выступы 20 одинакового размера. Равномерно распределенные канавки имеют полукруглое поперечное сечение.

Изобретение дополнительно поясняется на следующих примерах.

Пример 1.

Осуществили компьютерное моделирование серии катализаторов высокотемпературной конверсии водяного газа.

Примеры 1a-1c относятся к цилиндрическим гранулам с куполообразными концами и 3, 4 и 5 канавками, показанным на фиг. 1-3 соответственно. Сравнительный пример X представлял собой выпускаемый серийно и в настоящее время широко используемый катализатор высокотемпературной конверсии водяного газа с цилиндрическими гранулами. Размеры гранул были следующими:

Пример	A мм	B мм	C мм	D мм	(A+B+C)/D	(A+B)/C	Размер канавки ширина/глубина (мм)
Сравнительный пример X	0	0	4,50	8,50	0,529	-	-
1a 3 канавки	0,25	0,25	4,50	8,50	0,588	0,111	3,1/1,24
1b 4 канавки	0,25	0,25	4,50	8,50	0,588	0,111	2,3/0,93
1c 5 канавок	0,25	0,25	4,50	8,50	0,588	0,111	1,8/0,75

Анализ прочности: пакет программ COMSOL FEM предназначен для моделирования относительной прочности формованных материалов. Общую нагрузку 10 Н прикладывали вертикально вдоль поперечного сечения гранул. Форме не позволяли смещаться при приложении нагрузки, основное напряжение было выявлено вдоль линии, проходящей через центр гранулы (если форма имела две задающих направление плоскости, выявленные величины относятся к наиболее слабой плоскости). Результаты нормализованы относительно сравнительного примера.

Анализ свободного объема: пакет программ DigiPac™ использовали для моделирования укладки материала в цилиндрическом слое. Размеры уплотненного стоя установлены равными 170 мм - внутренний диаметр и 240 мм - длина, свободный объем моделировали в центре слоя по длине, чтобы исключить влияние "краевых эффектов". Использовали разрешение 0,2 мм/пиксел. Результаты нормализованы относительно сравнительного примера.

Моделирование прочности гранулы и потока при одинаковых условиях дало следующие результаты:

Пример	Относительная прочность на раздавливание	Относительный свободный объем
X	1,00	1,00
1a	0,70	1,07
1b	1,00	1,07
1c	1,20	1,09

Полученные результаты показывают, что гранулы катализатора, соответствующие изобретению, характеризуются большим свободным объемом (и, таким образом, меньшим падением давления), а гранулы с 4 и 5 канавками обладают такой же или большей прочностью на раздавливание, что и выпускаемый серийно цилиндрический катализатор.

Пример 2.

В соответствии с US 5656566 получали композицию соосажденного катализатора высокотемпературной конверсии, содержащую смесь оксидов железа, хрома и алюминия и игольчатые частицы оксида железа. Порошкообразную композицию гранулировали с использованием одноштампового пресса с получением формы с 5 канавками примера 1c. В порошкообразную композицию катализатора добавили небольшое количество графита в качестве скользящего вещества для облегчения извлечения гранулы из гранулирующей формы и гранулировали с получением гранулы обычной плотности (1,8-2,0 г/см^3) с использованием обычной нагрузки. Полученные гранулы с канавками характеризовались прочностью, эквивалентной прочности обычных цилиндрических гранул аналогичных размеров. Сравнительную цилиндрическую гранулу получали из той же композиции и гранулировали таким же образом с получением простой цилиндрической формы сравнительного примера X.

Провели испытание активности гранул в реакции конверсии водяного газа со смесью водородного синтез-газа типичного состава (содержащей 15,4% CO, 6,8% CO_2, 70,8% H_2 и 7,0% N_2) при температуре на входе 300-450°C, давлении 27 бар изб. и часовой объемной скорости газа (GHSV) 85000 $ч^{-1}$. Конверсию CO в мол.% рассчитывали, измеряя при помощи 4-канального ИК-спектрометра Emerson X-Stream концентрацию CO в сухом газе на входе и выходе и определяя объем CO, израсходованный в ходе реакции. Были получены следующие результаты:

	Конверсия CO, % мол.						
Температура, °C	300	325	350	375	400	425	450
Сравнительный X	3	5	12	20	28	33	35
Пример 2	3	6	13	23	32	37	41

Полученные результаты указывают на повышенную конверсию водяного газа в случае катализатора с куполообразными концами и канавками.

Падение давления на слое гранул рассчитывали на основании величин свободного объема, полученных при моделировании с использованием пакета программ DigiPac™ и уравнения Ergun. Получены следующие результаты:

	Относительное падение давления
Сравнительный X	1,0
Пример 2	0,8

Полученные результаты указывают на уменьшенное падение давления на слое катализатора с куполообразными концами и канавками. Уменьшенное падение давления в процессе конверсии водяного газа дает существенные преимущества в последующих процессах, в частности на установках по производству водорода и аммиака.

Пример 3.

Провели испытание активности сравнительных гранул и гранул с куполообразными концами и канавками, описанных в примере 2, в реакции конверсии водяного газа со смесью для синтеза аммиака типичного состава (содержащей 14,0% CO, 6,5% CO_2, 55,5% H_2, 0,5 об.% CH_4 и 2,5% N_2) при температуре на входе 300-450°C, давлении 27 бар изб. и часовой объемной скорости газа (GHSV) 85000 $ч^{-1}$. Конверсию CO в мол.% рассчитывали, измеряя при помощи 4-канального ИК-спектрометра Emerson X-Stream концентрацию CO в сухом газе на входе и выходе и определяя объем CO, израсходованный в ходе реакции. Были получены следующие результаты:

	Конверсия CO, % мол.						
Температура, °C	300	325	350	375	400	425	450
Сравнительный X	3	5	12	20	28	33	35
Пример 3	4	6	13	24	30	37	41

Полученные результаты, очень похожие на полученные для водородного синтез-газа примера 2, указывают на повышенную конверсию водяного газа в случае катализатора с куполообразными концами и канавками.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ повышения содержания водорода в смеси синтез-газа, содержащей водород, оксиды углерода и пар, включающий стадии, на которых пропускают смесь синтез-газа при температуре на входе в диапазоне 280-500°C над катализатором высокотемпературной конверсии водяного газа с образованием обогащенной водородом смеси конвертированного газа, при этом катализатор высокотемпературной конверсии водяного газа имеет форму цилиндрических гранул длиной C и диаметром D, при этом на поверхности цилиндрической гранулы имеется две или более канавки, идущие вдоль ее длины, указанный цилиндр не имеет сквозных отверстий и имеет куполообразные концы длиной A и B, при этом (A+B+C)/D лежит в диапазоне от 0,25 до 1,25, а (A+B)/C лежит в диапазоне от 0,03 до 0,3.

2. Способ по п.1, в котором синтез-газ получен в результате каталитического парового риформинга, автотермического риформинга или вторичного риформинга углеводородного сырья или в результате газификации угля, нефтяного кокса или биомассы.

3. Способ по п.1 или 2, в котором содержание монооксида углерода в синтез-газе лежит в диапазоне от 3 до 70 мол.% в пересчете на сухой газ.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором объемное отношение общее количество пара:синтез-газ в исходной смеси синтез-газа лежит в диапазоне от 0,3:1 до 4:1, предпочтительно в диапазоне от 0,3:1 до 2,5:1.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором температура на входе лежит в диапазоне 300-450°C,

предпочтительно в диапазоне 310-380°C.

6. Способ по п.5, в котором катализатор высокотемпературной конверсии водяного газа содержит один или несколько оксидов железа, стабилизированных оксидом хрома и/или оксидом алюминия, и который, необязательно, может содержать оксид цинка и одно или несколько соединений меди.

7. Способ по п.6, в котором катализатор высокотемпературной конверсии водяного газа является промотированным оксидом хрома магнетитным катализатором, содержащим игольчатые частицы оксида железа.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором (A+B+C)/D лежит в диапазоне от 0,50 до 1,00, предпочтительно от 0,55 до 0,70, более предпочтительно от 0,55 до 0,66.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором (A+B)/C лежит в диапазоне от 0,05 до 0,25, предпочтительно от 0,1 до 0,25.

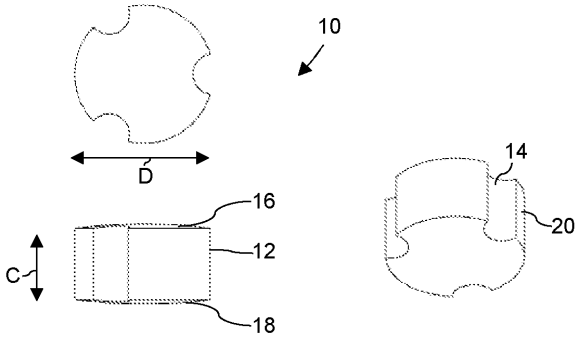
10. Способ по любому из пп.1-9, в котором на грануле имеется от 3 до 12, предпочтительно от 3 до 7, более предпочтительно от 3 до 5 канавок, идущих в осевом направлении вдоль ее длины.

11. Способ по любому из пп.1-10, в котором канавки равномерно распределены по окружности гранулы.

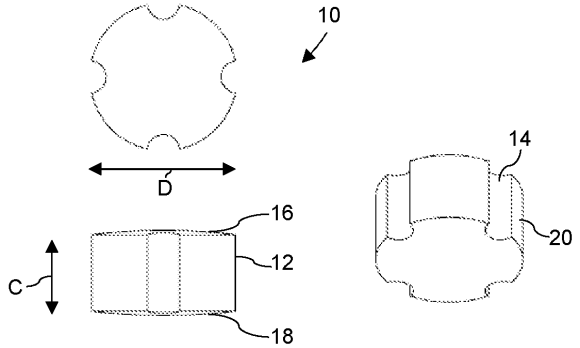
12. Способ по любому из пп.1-11, в котором канавки являются полукруглыми, эллиптическими или U-образными.

13. Способ по п.12, в котором имеется 3, 4 или 5 канавок, имеющих ширину d", лежащую в диапазоне от 0,1 до 0,4D, предпочтительно в диапазоне от 0,1 до 0,25D, когда имеется 5 канавок, предпочтительно от 0,2 до 0,30D, когда имеется 4 канавки, и предпочтительно от 0,25 до 0,4D, когда имеется 3 канавки.

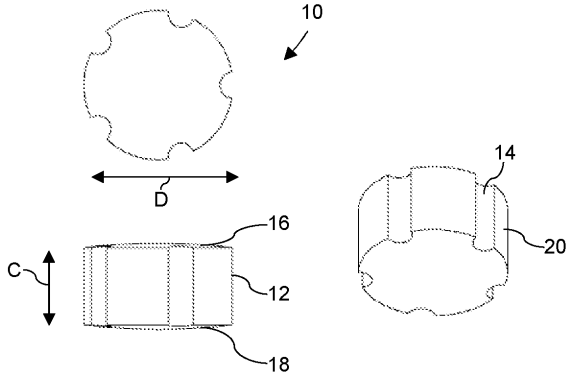
14. Способ по любому из пп.1-13, в котором общая ширина канавок ≤35% окружности гранулы.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

Евразийская патентная организация, ЕАПВ
Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2