

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041820**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- | | |
|--|--|
| (45) Дата публикации и выдачи патента
2022.12.06 | (51) Int. Cl. <i>C01C 1/04</i> (2006.01)
<i>B01J 12/00</i> (2006.01)
<i>B01J 19/08</i> (2006.01)
<i>B01J 19/12</i> (2006.01)
<i>B01J 23/745</i> (2006.01)
<i>B01J 35/00</i> (2006.01) |
| (21) Номер заявки
201892403 | |
| (22) Дата подачи заявки
2017.04.24 | |

(54) **СПОСОБ НАГРЕВА ПРИ ПУСКЕ РЕАКТОРА КОНВЕРСИИ В УСТАНОВКЕ СИНТЕЗА АММИАКА**

- | | |
|---|-------------------|
| (31) РА 2016 00241 | (56) US-A-4536380 |
| (32) 2016.04.26 | WO-A1-2016010974 |
| (33) DK | WO-A1-9901211 |
| (43) 2019.05.31 | US-A1-2016023201 |
| (86) PCT/EP2017/059595 | |
| (87) WO 2017/186613 2017.11.02 | |
| (71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ХАЛЬДОР ТОПСЁЭ А/С (DK) | |
| (72) Изобретатель:
Хойлунд Нильсен Поль Эрик (DK) | |
| (74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY) | |

-
- (57) В соответствии с новым способом нагрева при пуске реактора конверсии в установке синтеза аммиака традиционно используемый нагреватель с газовым обогревом заменяют индукционным нагревом. Индукционный нагрев получают посредством использования переменного тока высокой частоты, который пропускают через катушку индуктивности, расположенную внутри реактора, в частности, установленную внутри корпуса, работающего под давлением. Способ обеспечивает возможность наиболее эффективного протекания реакций при высоких температурах и высоком давлении.

041820

B1

041820
B1

Настоящее изобретение относится к нагреву при пуске конвертера синтеза аммиака, при котором слой катализатора нагревают без использования потока газа в качестве теплоносителя. В частности, настоящее изобретение относится к способу нагрева при пуске конвертера синтеза аммиака, при котором традиционно используемый нагреватель с газовым обогревом заменяют индукционным нагревом.

Индукционный нагрев представляет собой процесс нагрева объекта, обладающего электропроводностью (как правило, металла), с помощью магнитной индукции, с использованием тепла, которое генерируется в этом объекте вихревыми токами (которые также именуются токами Фуко и представляют собой петли электрического тока, которые возникают внутри проводников вследствие изменения магнитного поля в проводнике согласно закону электромагнитной индукции Фарадея) и/или потерей на гистерезис. Внутри проводников вихревые токи возникают в виде закрытых петель в плоскостях, перпендикулярных магнитному полю.

Индукционный нагреватель состоит из электромагнита и электронного генератора, с помощью которого переменный высокочастотный ток пропускают через электромагнит. Быстро меняющееся магнитное поле проникает в объект, в результате чего внутри проводника возникают электрические токи, именуемые вихревыми токами. Вихревые токи, протекающие через материал, обладающий сопротивлением, нагревают его с помощью джоулева тепла. Нагрев с помощью вихревых токов также именуется омическим нагревом. В ферромагнитных (а также ферримагнитных и антиферромагнитных) материалах, таких как железо, тепло может в качестве альтернативы или дополнительно генерироваться магнитными потерями на гистерезис. Такой нагрев также именуется ферромагнитным нагревом. Частота используемого тока зависит от размера объекта, типа материала, контакта (между индукционной катушкой и нагреваемым объектом) и глубины проникновения. Примером электромагнита является индукционная катушка, содержащая проводник, изогнутый в виде множества петель или обмоток.

Индукционный нагрев обычно осуществляют с использованием переменного тока, зачастую высокой частоты, который пропускают через катушку. Нагреваемый объект помещают внутри катушки. Тем не менее, эта процедура не обладает высокой энергоэффективностью, так как магнитное поле, генерируемое катушкой, выходит за ее пределы. При том что этот недостаток можно устранить, выполнив катушку в форме тора, потери все равно будут присутствовать из-за сопротивления в катушке, т.е. омического тепла, которое, как правило, не будет использоваться в процессе.

Было обнаружено, что возможен более энергоэффективный подход. При указанном подходе катушку устанавливают внутри реактора, а катализатор размещают внутри катушки. Таким образом, в процессе используют омическое тепло, и при условии, что корпус, работающий под давлением, выполнен на основании железа с низким гистерезисом, или в качестве альтернативы корпус, работающий под давлением, покрыт с внутренней стороны таким типом железа, что магнитное поле, генерируемое катушкой, не сможет выйти за пределы реактора. При очень высоких температурах стенки реактора могут быть усилены, а также можно предусмотреть охлаждение реактора для его защиты, поддерживая температуру ниже температуры Кюри, т.е. температуры, при которой определенные материалы теряют свои характеристики постоянного магнита, и приобретают характеристики индуцированного магнетизма. Как правило, катушка может быть изготовлена из проволоки типа Kanthal (сплав Fe-Cr-Al), которая обладает стойкостью к восстановительным газам.

В документе US 2519481 описан способ контроля температуры химических реакций, в частности, применение индукционного нагрева, в особенности высокочастотного индукционного нагрева, для точного контроля температуры в зоне реакции. Таким образом, в указанном патенте описан индукционный нагрев эндотермических реакций, а также применение индукционного нагрева при начале экзотермических реакций. В частности, патент относится к паровым или газофазным каталитическим реакциям, в особенности к экзотермическим реакциям.

В документе US 4536380 описан способ осуществления реакций, при котором используют циркулирующий магнитно-стабилизированный слой для контроля профиля температуры реакции. В частности, этот патент описывает эндотермические и экзотермические каталитические реакции, например реакции синтеза аммиака, в кипящем слое. В реакторе используют магнитное поле, в основном, для предотвращения образования пузырьков в псевдооживленном слое. Кроме того, в указанном документе описано применение частиц железа или активированного железа в качестве катализаторов синтеза аммиака.

В документе GB 673305 описано устройство для электрического нагрева потока газа, в котором электрический проводник расположен в продольном направлении относительно потока в контакте с потоком газа. В частности, в указанном документе описано устройство синтеза аммиака, содержащее электрическое нагревательное устройство. Указанное нагревательное устройство имеет двойное назначение: обеспечение энергией для восстанавливающего свежего каталитического материала и запуск печи (т.е. конвертера синтеза аммиака) после перерыва в работе. В указанном документе магнитный индукционный нагрев не описан.

В документе WO 2015/140620 описан способ синтеза аммиака с использованием метода Габера-Боша. Стехиометрическую смесь, включающую 75 моль.% водорода и 25 моль.% азота, подают в реакционную камеру, в которой также находится порошок ферромагнитного железа. Температуру поддерживают на уровне 400°C с использованием переменного магнитного поля.

В документе WO 2016010974 описан способ получения аммиака, при котором азот и воду подают в реакционную емкость, в которой находится суперпарамагнитный катализатор. Возле реакционной емкости расположена катушка, создающая флуктуационное магнитное поле.

В работе Tshai, Kim Hoe, et al., "Optimization of green synthesis of ammonia by magnetic induction method using response surface methodology" (Оптимизация зеленого синтеза аммиака методом магнитной индукции с использованием методологии на основе поверхности отклика), опубликованной в Материалах конференций Американского института физики, 2014 г., т. 1621, стр. 223-230, описан способ получения аммиака путем подачи N_2 и H_2 в реактор, в котором находятся нанопровода из $\alpha-Fe_2O_3$, обработанные 18 М H_2SO_4 при 750°C.

Применяют высокочастотное переменное магнитное поле, созданное с помощью катушки Гельмгольца, расположенной вокруг реактора.

Наконец, документ US 20060124445 относится к реактору электронагрева для газофазного риформинга. Более конкретно, электронагрев представляет собой омический нагрев, полученный путем пропускания тока через футеровку реактора. В этом US документе не описан предварительный нагрев реактора для экзотермической реакции, а также не описан магнитный индукционный нагрев реактора.

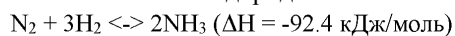
Ни в одном из документов в соответствии с известным уровнем техники не описано и не предлагается положение катушки внутри реактора, также в предшествующем уровне техники не описана форма катушки (т.е. катушка в форме тора).

Таким образом, настоящее изобретение относится к способу нагрева при пуске реактора конверсии в установке синтеза аммиака путем индукционного нагрева, полученного посредством использования переменного тока высокой частоты, который пропускают через катушку индуктивности, причем катализатор синтеза аммиака размещают внутри катушки, катушку индуктивности располагают внутри реактора, и катушка индуктивности выполнена без изоляции, вследствие чего имеет электрический контакт с катализатором.

Предпочтительно катушка индуктивности установлена внутри корпуса, работающего под давлением.

Катализатор может быть выполнен ферромагнитным, антиферромагнитным или немагнитным. Если катализатор выполнен немагнитным, то его предпочтительно смешивают с ферромагнитным материалом.

Способ каталитического синтеза аммиака из водорода и азота в соответствии с уравнением



был разработан приблизительно в 1908 г., промышленное применение такого способа было внедрено несколько лет спустя. С тех пор этот способ (процесс Габера-Боша) является наиболее распространенным способом промышленного производства аммиака. Синтез осуществляют в циркуляционной системе, которая известна как контур синтеза аммиака. За один проход осуществляется конверсия лишь части синтез-газа, в зависимости от равновесной концентрации NH_3 в условиях на выходе из конвертера. Конструкция реактора для производства аммиака включает по меньшей мере один конвертер аммиака, содержащий катализатор синтеза аммиака.

Конвертер аммиака представляет собой реакторный блок, предназначенный для размещения материала катализатора, содержащего одну или более ферромагнитных макроскопических подложек, чувствительных к индукционному нагреву, где указанные одна или более ферромагнитных макроскопических подложек являются ферромагнитными при температурах вплоть до верхнего предела определенного температурного диапазона T. Каждая из указанных ферромагнитных макроскопических подложек покрыта оксидом, при этом оксид пропитан каталитически активными частицами. Конвертер аммиака дополнительно содержит катушку индуктивности, которая запитана от источника питания, подающего переменный ток, и расположена таким образом, чтобы генерировать переменное магнитное поле внутри конвертера при подаче питания, в результате чего материал катализатора нагревается с помощью переменного магнитного поля до температуры в пределах определенного температурного диапазона T.

Сам по себе катализатор может быть выполнен ферромагнитным, антиферромагнитным или немагнитным. В последнем случае катализатор может быть смешан с ферромагнитным материалом, например с железными окатышами или в случае реакций, которые осуществляют при очень высоких температурах, с металлическим кобальтом.

Одна или более ферромагнитных макроскопических подложек являются ферромагнитными при температурах, по меньшей мере, до верхнего предела определенного температурного диапазона T, очевидно также и при температурах выше верхнего предела определенного температурного диапазона T. Термин "до верхнего предела определенного температурного диапазона T" означает соответствующие температуры до такого верхнего предела, например, любые температуры в диапазоне между стандартной температурой окружающей среды и верхним пределом определенного температурного диапазона T.

Когда каталитический материал внутри конвертера аммиака содержит одну или более ферромагнитных макроскопических подложек, содержащих каталитически активные частицы, такие активные частицы нагреваются в результате нагревания ферромагнитной макроскопической подложки. Таким об-

разом, каталитически активные частицы могут представлять собой любой подходящий парамагнитный или ферромагнитный элемент или комбинацию соответствующих парамагнитных или ферромагнитных элементов. Важной особенностью процесса индукционного нагрева является то, что тепло генерируется внутри самого объекта, а не нагревается внешним источником тепла путем теплопереноса. Таким образом может быть обеспечена высокая скорость нагрева.

Однако если каталитически активные частицы сами по себе являются ферромагнитными, будет осуществляться их не прямой нагрев в результате индукционного нагрева макроскопических подложек, а также прямой нагрев магнитным полем. Тем самым также может быть обеспечена высокая скорость нагрева непосредственно в каталитически активных частицах. Более того, как будет объяснено ниже, предпочтительным является каталитический материал, который при воздействии переменного магнитного поля обладает ферромагнитными свойствами в соответствующих рабочих условиях, например, при любой соответствующей температуре до верхнего предела температурного диапазона T или выше.

Для ферромагнитных материалов индукционный нагрев осуществляют как путем ферромагнитного/гистерезисного нагрева, так и путем омического нагрева/нагрева с помощью вихревых токов. Гистерезисный нагрев определяют в соответствии со следующей формулой:

$$P = \oint B dH * f,$$

где P означает мощность нагрева материала, B означает плотность магнитного потока, dH означает изменение напряженности магнитного поля, а f означает частоту переменного магнитного поля. Таким образом, мощность нагрева, передаваемая материалу при гистерезисном нагреве - это площадь кривой гистерезиса, умноженная на частоту переменного магнитного поля. Омический нагрев/нагрев с помощью вихревых токов определяется в соответствии со следующей формулой:

$$P = \pi / 20 \cdot B_m^2 \cdot l^2 \cdot \sigma \cdot f^2,$$

где P означает мощность нагрева материала, B_m означает плотность магнитного потока, индуцированная в материале, l означает характеристическую длину материала, σ означает проводимость материала, а f означает частоту переменного магнитного поля. Таким образом, мощность нагрева материала с помощью вихревых токов пропорциональна квадрату плотности магнитного потока, а также квадрату частоты переменного магнитного поля. По сравнению с ферромагнитными материалами парамагнитные материалы имеют очень небольшую плотность магнитного потока B при воздействии переменного магнитного поля. Следовательно, ферромагнитные материалы гораздо более чувствительны к индукционному нагреву по сравнению с неферромагнитными материалами, таким образом, для ферромагнитных материалов (в отличие от неферромагнитных материалов) могут использоваться либо переменные магнитные поля с более низкой частотой, либо более низкая частота переменного магнитного поля. Генерирование высокочастотного магнитного поля является относительно затратным в энергетическом отношении, поэтому использование более низкой частоты магнитного поля обеспечивает снижение затрат на нагрев материала. В контексте настоящего документа термин "высокочастотное магнитное поле" означает поле с частотой в мегагерцовом диапазоне, например в диапазоне 0,1-0,5 МГц и выше.

При использовании ферромагнитного материала обеспечиваются дополнительные преимущества, например

ферромагнитный материал поглощает большую часть магнитного поля, в результате чего необходимость экранирования становится менее важной или даже излишней;

нагрев ферромагнитных материалов происходит быстрее и требует меньших затрат по сравнению с неферромагнитными материалами. Ферромагнитный материал имеет такую характеристику как собственная максимальная температура нагрева, т.е. точка Кюри. Следовательно, при использовании каталитического материала, который является ферромагнитным, температура эндотермической химической реакции не может повыситься выше определенного уровня, т.е. выше точки Кюри. Таким образом, химическая реакция не может выйти из-под контроля.

Катушка может быть размещена таким образом, чтобы она находилась в непосредственном электрическом контакте с катализатором. В этом случае будет осуществляться дополнительный омический нагрев катализатора. Кроме того, электрическая изоляция катушки не будет нужна.

При использовании по тексту настоящего документа термин "макроскопическая подложка" означает макроскопическую подложку любой подходящей формы, которая обеспечивала бы высокую удельную поверхность. В качестве неограничивающих примеров можно привести металлические или керамические элементы, монолиты и минилиты. В макроскопической подложке может быть несколько каналов, в этом случае каналы могут быть прямыми, или подложка может представлять собой элемент с поперечным расположением гофров. Материал макроскопической подложки может быть пористым, или макроскопическая подложка может быть твердой. Термин "макроскопический" в выражении "макроскопическая подложка" означает, что подложка достаточно велика, чтобы ее можно было увидеть невооруженным глазом без увеличительных устройств.

Термин "ферромагнитный нагрев" означает нагрев, в основном, обеспечиваемый магнитными потерями на гистерезис внутри материала при воздействии на него переменным магнитным полем. Термин "ферромагнитный нагрев" является синонимом термина "гистерезисный нагрев". Термины "нагрев с по-

мощью вихревых токов", "омический нагрев", "резистивный нагрев" и "джоулев нагрев" являются синонимами. Нагрев с помощью вихревых токов представляет собой процесс, при котором тепло создается при прохождении электрического тока через проводник.

Материалом ферромагнитной макроскопической подложки может быть, например, металлический или керамический материал. Ферромагнитные материалы включают железо, никель, кобальт и их сплавы.

Способ по настоящему изобретению, в соответствии с которым внутри корпуса, работающего под давлением, установлена катушка индуктивности, обеспечивает возможность наиболее эффективного протекания реакций при высоких температурах и высоком давлении.

В соответствии с настоящим изобретением пусковой нагреватель заменяют катушкой индуктивности, внутри которой находится слой катализатора. Количество тепла, необходимое для нагрева 100 т катализатора синтеза аммиака при 400°C, составляет 10 МВт·ч, что соответствует электронагреву 50 кВт (5 кВ и 10 А) в течение 200 ч.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ нагрева при пуске реактора конверсии в установке синтеза аммиака путем индукционного нагрева, полученного посредством использования переменного тока высокой частоты, который пропускают через катушку индуктивности, причем катализатор синтеза аммиака размещают внутри катушки, катушку индуктивности располагают внутри реактора, и катушка индуктивности выполнена без изоляции, вследствие чего имеет электрический контакт с катализатором.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что катушку индуктивности устанавливают внутри корпуса, работающего под давлением.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что катализатор выполнен ферромагнитным, антиферромагнитным или немагнитным.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что немагнитный катализатор смешивают с ферромагнитным материалом.

