

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **042839**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2023.03.29**

(51) Int. Cl. **C01C 1/04** (2006.01)  
**C01B 3/02** (2006.01)

(21) Номер заявки  
**201992029**

(22) Дата подачи заявки  
**2018.03.07**

---

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АММИАКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛУЧШЕННОГО ПРОЦЕССА СДВИГА**

---

(31) **РА 2017 00159**

(32) **2017.03.07**

(33) **DK**

(43) **2020.03.04**

(86) **PCT/EP2018/055643**

(87) **WO 2018/162576 2018.09.13**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ХАЛЬДОР ТОПСЁЭ А/С (DK)**

(72) Изобретатель:  
**Спет Кристиан Хенрик, Даль Пер  
Юуль, Крёль Енсен Аннеттэ Е., Шёдт  
Нильс Кристиан (DK), Симренг  
Маркус (SE)**

(74) Представитель:  
**Беляева Е.Н. (BY)**

(56) **WO-A1-9006281  
US-A-6015450  
WO-A1-2010000387  
US-A1-2015014596  
US-A1-2016115017**

(57) Способ получения синтез-газа для производства аммиака, включающий следующие этапы: риформинг углеводородного сырья в секции риформинга с получением синтез-газа, содержащего  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , реакцию сдвига синтез-газа в секции реакции сдвига, включающей один или более последовательных этапов реакции сдвига, при необходимости, промывку синтез-газа, отходящего из секции реакции сдвига, водой, подачу технологического конденсата, полученного в результате охлаждения и/или промывки синтез-газа, отходящего из секции реакции сдвига, в десорбер технологического конденсата, в котором осуществляют удаление растворенных побочных продуктов реакции сдвига и растворенных газов из технологического конденсата с использованием пара с получением потока пара, содержащего более 99% метанола, растворенного в технологическом конденсате, добавление всего или части указанного потока пара из десорбера технологического конденсата в синтез-газ по ходу процесса после секции риформинга, перед последним этапом реакции сдвига, при этом соотношение пар/углерод на этапе риформинга и на этапе реакции сдвига составляет менее 2,6.

**B1**

**042839**

**042839**

**B1**

Из-за того, что на сегодняшний день производство аммиака является востребованным направлением, в котором присутствует сильная конкуренция, производителями прикладываются значительные усилия для разработки установок, которые обеспечивали бы наибольшую эффективность производства аммиака в отношении общей энергоэкономности, негативного воздействия на окружающую среду и снижения капитальных затрат. Потребность в повышении рентабельности производства аммиака является фактором, способствующим развитию технологии и разработке катализаторов.

В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения предоставляется способ, при использовании которого количество метанола и других побочных продуктов, образованных в секции реакции сдвига, может быть уменьшено более чем на 80%, даже до 99%.

В соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения предоставляется способ, обеспечивающий экономически высокоэффективное, экологичное и высоконадежное производство аммиака.

Эти и другие преимущества настоящего изобретения достигаются с помощью способа получения синтез-газа для производства аммиака, включающего следующие этапы:

риформинг углеводородного сырья на этапе риформинга с получением синтез-газа, содержащего  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ,

реакцию сдвига синтез-газа на одном или более последовательных этапах реакции сдвига,

при необходимости, промывку синтез-газа, отходящего из секции реакции сдвига, водой,

подачу технологического конденсата, полученного в результате охлаждения и/или промывки синтез-газа, отходящего из секции реакции сдвига, в десорбер технологического конденсата, в котором с использованием пара осуществляют удаление растворенных побочных продуктов реакции сдвига и растворенных газов из технологического конденсата,

добавление потока пара или его части из десорбера технологического конденсата в синтез-газ по ходу процесса после этапа риформинга,

перед последним этапом сдвига из одного или более этапов сдвига, при этом

соотношение пар/углерод на этапе риформинга и на этапах реакции сдвига составляет менее 2,6.

При соотношении пар/углерод менее 2,6 обеспечиваются несколько преимуществ настоящего изобретения. В целом, например, снижение соотношения пар/углерод приводит к уменьшению потока сырья и пара через секцию риформинга и через расположенные далее по ходу процесса секции охлаждения и подготовки синтез-газа.

Тем не менее, при соотношении пар/углерод менее 2,6 также могут иметь место определенные недостатки. Настоящим изобретением устраняются некоторые из них. Известно, что реакция сдвига может осуществляться лишь с образованием побочных продуктов, при этом основными побочными продуктами являются метанол и в меньшей степени метилформиат и высшие спирты. В ходе способа получения аммиака, известного в уровне техники, происходит частичная конденсация этих побочных продуктов, когда вода конденсируется из синтез-газа перед стадией удаления  $\text{CO}_2$ . Часть метанола, которая не конденсируется, будет поглощаться вместе с  $\text{CO}_2$  в абсорбере  $\text{CO}_2$  и, в конечном итоге, будет присутствовать в полученном продукте,  $\text{CO}_2$ . Обычное содержание метанола в продукте  $\text{CO}_2$  составляет 500-1000 ч./млн. Таким образом, побочные продукты, в том числе метанол, попадающие на этап удаления  $\text{CO}_2$  в соответствии с известными способами, загрязняют полученный продукт  $\text{CO}_2$ , что представляет определенную проблему в том случае, если  $\text{CO}_2$  будет использоваться в технологической установке далее по ходу процесса, например, в способе получения мочевины, или если  $\text{CO}_2$  будет выбрасываться в атмосферу, так как побочные продукты считаются летучими органическими соединениями. Еще одна проблема известных методов заключается в том, что метилформиат вреден для важных компонентов в абсорбирующих  $\text{CO}_2$  жидкостях, которые используют на многих этапах удаления  $\text{CO}_2$ , что приводит к меньшей производительности и высокой стоимости ремонта.

Кроме того, образование побочных продуктов снижает общую эффективность способа. При одинаковом потоке исходного газа будет производиться меньшее количество продукта с увеличением количества образовавшегося побочного продукта. Даже лишь по этой причине может быть важно уменьшить образование побочных продуктов.

Количество побочных продуктов, образованных на этапе реакции сдвига, увеличивается с уменьшением соотношения пар/углерод. При добавлении потока пара или его части из десорбера технологического конденсата к синтез-газу по ходу процесса после этапа риформинга, например, перед последним этапом сдвига из одного или более этапов сдвига в соответствии с настоящим изобретением некоторые побочные продукты, например, основной побочный продукт, метанол, образуются в результате равновесных реакций, при этом при прохождении этапа реакции сдвига происходит частичная конверсия таких побочных продуктов в углеводороды,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, настоящим изобретением предоставляется способ, при котором побочные продукты, образованные в секции реакции сдвига, могут рециркулироваться на вход в секцию реакции сдвига или между двумя этапами реакции сдвига секции реакции сдвига. Для равновесных реакций при таком решении дальнейшее образование этого конкретного побочного продукта будет практически полностью остановлено. Остальные побочные продукты, полученные в ходе неравновесных реакций, будут частично преобразованы в углеводороды,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , компоненты, которые будут преобразованы в продукт, в рециркулируемый синтез-газ, отходящий

газ, который может быть использован как источник тепла для способа и воды.

При низких соотношениях пар/углерод в секции риформинга и секции реакции сдвига обеспечивается более высокая пропускная способность для синтетического газа по сравнению с более высокими соотношениями пар/углерод. При добавлении азота в секцию промывки азотом обеспечивается более высокая пропускная способность для синтетического газа по сравнению с добавлением азота в секцию риформинга. При отсутствии секции метанаии снижается перепад давления, а при использовании в секции синтеза аммиака газа, не содержащего инертных компонентов, в ней обеспечивается более высокая пропускная способность.

При снижении массового потока через эти секции можно использовать оборудование и трубопровод меньшего масштаба. Кроме того, при снижении массового потока вырабатывается меньшее количество низкопотенциальной тепловой энергии, которая зачастую не может быть использована. Это означает, что существует возможность снизить капитальные и эксплуатационные затраты.

Изобретение заявителя в сфере технологии получения аммиака и сфере разработки передовых катализаторов нового поколения обеспечивает высокую рентабельность, экологичность и надежность получения аммиака.

Способ по настоящему изобретению может дополнительно включать: один или более этапов реакции сдвига, включающих один или более этапов высокотемпературного сдвига (НТ) с использованием промотированного цинк-алюминиевого оксидного катализатора, между которыми может осуществляться охлаждение и/или добавление пара.

Во многих современных способах производства аммиака на различных этапах осуществляют добавление пара, в частности, на этапе риформинга и на этапе реакции сдвига. Может быть непонятно, что означает "соотношение пар/углерод" на определенном этапе способа. В промышленности и в соответствии с настоящей заявкой "соотношение пар/углерод" обычно означает общее количество молей воды, которое добавляют перед определенным этапом способа или непосредственно на определенный этап способа, деленное на количество молей углеводорода в исходном потоке. В контексте настоящей заявки также подразумевается, что внутренние рециркулируемые потоки также считаются исходными потоками. Например, часть воды (пар или жидкость) может быть добавлена до этапа предварительного риформинга, до этапа риформинга или до этапа реакции сдвига. Таким образом, например, соотношение пар/углерод (в соответствии с определением) увеличивается на каждой стадии, например, с 0,52 до 0,6 и далее до 1,0. Тем не менее, важно отметить, что состав синтез-газа после первого этапа способа не может быть использован для определения соотношения пар/углерод (в соответствии с определением), поскольку может происходить конверсия части углеводородов, и/или может быть добавлен кислород. По тексту настоящей заявки термин "соотношение пар/углерод" используют в соответствии с обычным в данной отрасли определением, указанным выше.

Этап высокотемпературной реакции сдвига определяется как этап способа, на котором происходит реакция конверсии синтез-газа, содержащего CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, в температурном диапазоне 300-600°C.

Секция риформинга может включать один или более этапов риформинга, например, она может включать реактор предварительного риформинга и этап АТР.

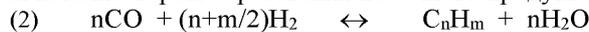
Секция реакции сдвига может включать один или более этапов реакции сдвига.

В стандартной установке для получения аммиака, где обычно применяется катализатор высокотемпературной реакции сдвига, требуется соотношение пар/углерод приблизительно равное 3,0 для того, чтобы избежать образования карбида железа.



При образовании карбида железа происходит уменьшение прочности гранул катализатора, что может привести к разрушению катализатора и увеличению перепада давления.

Карбид железа является катализатором образования побочного продукта процесса Фишера-Тропша.



При реакциях процесса Фишера-Тропша происходит поглощение водорода, при этом снижается эффективность функционирования секции реакции сдвига.

Тем не менее, в соответствии с настоящим изобретением используют катализатор, не содержащий Fe-, такой, например, как промотированный цинк-алюминиевый оксидный катализатор. Например, может быть использован катализатор компании Haldor Topsøe для высокотемпературной реакции сдвига SK-501 Flex™, который обеспечивает возможность функционирования секции риформинга и секции высокотемпературной реакции сдвига при низких соотношениях пар/углерод, например, соотношение пар/углерод может быть снижено до 0,3.

Таким образом, в способе по настоящему изобретению соотношение пар/углерод может быть снижено до 0,3 в отличие от обычных современных установок для получения аммиака, в которых функционирование секций риформинга и высокотемпературной реакции сдвига осуществляется при соотношении пар/углерод 2,6 или выше. В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом реализации способа катализатор на основе цинк-алюминиевого оксидного материала содержит смесь цинк-алюминиевой шпинели и оксида цинка в комбинации со щелочным металлом, выбранным из группы,

состоящей из Na, K, Rb, Cs и их смесей, и, при необходимости, в комбинации с Cu. Молярное соотношение Zn/Al в катализаторе может быть в диапазоне 0,5-1,0, содержание щелочного металла может быть в диапазоне 0,4-8,0 мас.%, а содержание меди - в диапазоне 0-10% из расчета на массу окисленного катализатора.

Использование катализатора высокотемпературной реакции сдвига в соответствии со способом по настоящему изобретению не ограничено строгими требованиями к соотношению пар/углерод, что позволяет уменьшить такое соотношение в секции реакции сдвига, а также секции риформинга.

Настоящий способ может дополнительно включать один или более следующих этапов:

один или более последовательных этапов реакции сдвига представляют собой любую комбинацию этапов высокотемпературной реакции сдвига (HT), среднетемпературной реакции сдвига (MT) и низкотемпературной реакции сдвига (LT),

при необходимости, удаление метанола из газа, прошедшего этап реакции сдвига, в секции водной промывки,

удаление CO<sub>2</sub> из секции водной промывки газа, прошедшего этап реакции сдвига, до тех пор, пока его содержание не достигнет уровня ниже 500 ч./млн, предпочтительно ниже 20 ч./млн.,

удаление остаточных количеств CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O из газа, отходящего из секции удаления CO<sub>2</sub>, в секции осушителя на молекулярных ситах,

удаление CH<sub>4</sub>, CO и инертных компонентов, таких как Ar и Ne, из газа, отходящего из секции осушителя на молекулярных ситах, в секции азотной промывки и регулирование соотношения N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> до приблизительно 3, что необходимо для синтеза аммиака,

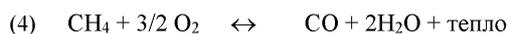
конверсию газа из секции азотной промывки с необходимым соотношением N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> с получением аммиака в секции синтеза аммиака, в которой отсутствуют инертные компоненты.

В соответствии с предпочтительным вариантом реализации изобретения на этапе риформинга присутствует, по меньшей мере, один автотермический риформер (АТР).

Так как по сравнению с известными технологиями при применении способа по настоящему изобретению предъявляются значительно менее жесткие требования к соотношению пар/углерод на этапе высокотемпературной реакции сдвига, в соответствии с настоящим изобретением можно снизить соотношение пар/углерод в начале цикла, например, до 0,6 или до максимально низкого уровня, в зависимости от возможных условий реакции сдвига. Преимуществом низкого соотношения пар/углерод в АТР и, в целом, в способе является то, что в начале цикла требуется оборудование меньшего масштаба из-за уменьшения общего массового потока, проходящего через установку.

Углеродное сырье для АТР смешивают с кислородом и дополнительным количеством пара в АТР, и происходит комбинация, по меньшей мере, двух типов реакций. Этими двумя реакциями являются сгорание и паровой риформинг.

Зона сгорания:



Термическая и каталитическая зона:



Сгорание метана с получением монооксида углерода и воды (4) - это способ, происходящий с выделением большого количества энергии. На выходе из зоны сгорания могут присутствовать избыточные количества метана, после того, как произошла конверсия всего количества кислорода.

Термическая зона - это часть камеры сгорания, где происходит дальнейшая конверсия углеводородов при осуществлении гомогенных газозоных реакций, преимущественно (5) и (6). При эндотермическом паровом риформинге метан (5) происходит поглощение большей части тепла, выработанного в зоне сгорания.

За камерой сгорания может быть расположен неподвижный каталитический слой, каталитическая зона, где происходит окончательная конверсия углеводородов посредством гетерогенных каталитических реакций. На выходе из каталитической зоны синтез-газ предпочтительно близок равновесию относительно реакций (5) и (6).

Соотношение пар/углерод в секции риформинга может составлять 2.6-0.1, 2.4-0.1, 2-0.2, 1.5-0.3, 1.4-0.4, например, 1.2, 1.0 или 0.6.

В соответствии с предпочтительными вариантами реализации изобретения объемная скорость в АТР является низкой, например, составляет менее 20000 нм<sup>3</sup>/ч, предпочтительно менее 12000 нм<sup>3</sup>/ч, наиболее предпочтительно менее 7000 нм<sup>3</sup>/ч. Объемная скорость может определяться как объемный расход углерода на объем катализатора, таким образом, она не зависит от конверсии в каталитической зоне.

В соответствии с предпочтительными вариантами реализации изобретения температура на этапе высокотемпературной реакции сдвига находится в диапазоне 300-600°C, например 320-470°C. Это означает, что в соответствии со способом по настоящему изобретению можно осуществлять высокотемпера-

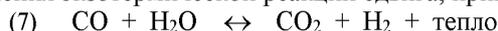
турную реакцию сдвига с использованием сырья с гораздо более низким соотношением пар/углерод, чем это возможно в соответствии с известными способами. Например, температура на входе на этап высокотемпературной реакции сдвига может составлять 300-400°C, например 320-380°C.

Предпочтительно предоставляется предварительный риформер как часть секции риформинга, расположенной по ходу процесса, например, перед АТР. В предварительном риформере может происходить конверсия всего количества высших углеводов в оксиды углерода и метан, наличие предварительного риформера также является предпочтительным для легких углеводов. Использование предварительного риформера может иметь несколько преимуществ, включая снижение потребления O<sub>2</sub> в АТР и обеспечение возможности более высоких температур на входе в АТР, вследствие чего минимизируется риск крекинга при предварительном нагреве. При этом обеспечиваются условия возгорания. Кроме того, с помощью предварительного риформера может обеспечиваться эффективное удаление серы, таким образом, исходный газ, поступающий в АТР и в систему после АТР, практически не содержит серы. Этап предварительного риформинга может осуществляться при температурах 300-650°C, предпочтительно при 390-480°C.

В соответствии с различными вариантами реализации изобретения для предварительного нагрева исходного потока природного газа, потока, поступающего в АТР, а также для перегрева пара используют нагреватель прямого нагрева. Необходимое тепло может быть создано путем сжигания смеси природного газа, отработанного газа (из секции промывки N<sub>2</sub>), сбросного газа (из сепаратора сбрасываемого газа, содержащего инертные компоненты) и выветриваемого газа (из секции удаления CO<sub>2</sub>).

Более низкое соотношение пар/углерод может приводить к снижению эффективности реакции сдвига, что означает, что в некоторых вариантах реализации изобретения может быть предпочтительно использовать один или более дополнительных этапов реакции сдвига. Такой один или более дополнительных этапов реакции сдвига могут включать этапы высоко-, средне- и/или низкотемпературной реакции сдвига. В общих чертах, чем больше количество CO, прошедшего конверсию на этапах реакции сдвига, тем больше количество полученного H<sub>2</sub> и тем меньшего масштаба требуется оборудование в начале цикла.

Это также видно из уравнения экзотермической реакции сдвига, приведенной ниже.



При необходимости, пар может быть добавлен, например, на любой один или более этапов высоко-, средне- или низкотемпературной реакции сдвига для повышения эффективности следующих этапов средне- и/или низкотемпературной реакции сдвига до максимума.

Предпочтительно, этапы средне- и низкотемпературной реакции сдвига могут осуществляться над промотированными цинк-алюмомедными катализаторами. Например, катализатором низкотемпературной реакции сдвига может быть LK-821-2, который характеризуется высокой активностью, высокой силой и высокой устойчивостью к отравлению соединениями серы. Может быть предусмотрен верхний слой специального катализатора для улавливания хлора, который может присутствовать в газе, и для предотвращения попадания капель жидкости на катализатор реакции сдвига.

Этап среднетемпературной реакции сдвига может осуществляться при температурах 190-360°C.

Этап низкотемпературной реакции сдвига может осуществляться при температурах T<sub>конденсации</sub> +15-290°C, например 200-280°C. Например, температура на входе на этап низкотемпературной реакции сдвига может составлять T<sub>конденсации</sub> +15-250°C, например 190-210°C.

Уменьшение соотношения пар/углерод приводит к снижению температуры конденсации технологического газа, что означает, что температура на входе на этапы средне- и/или низкотемпературной реакции сдвига может быть снижена. При более низкой температуре на входе обеспечивается более низкий уровень проскока CO на выходе из реакторов реакции сдвига.

Известно, что метанол является побочным продуктом, который может быть образован при использовании катализаторов высоко-, средне- и низкотемпературной реакции сдвига. Такое образование побочного продукта может быть снижено путем увеличения соотношения пар/углерод. Для этапа промывки CO<sub>2</sub> после этапов высоко-, средне- и низкотемпературной реакции сдвига требуется тепло для регенерации раствора абсорбции CO<sub>2</sub>. Таким теплом, как правило, является физическая теплота технологического газа, однако зачастую ее недостаточно. Как правило, недостающее количество теплоты обеспечивается с помощью дополнительного рекуператора с паровым нагревом. Добавление пара к технологическому газу может, при необходимости, быть использовано вместо такого дополнительного рекуператора с паровым нагревом, или при добавлении пара к технологическому газу может использоваться рекуператор с паровым нагревом меньшего масштаба, что одновременно обеспечивает снижение образования побочных продуктов в секции высоко-, средне- и низкотемпературной реакции сдвига.

Образование метанола на этапах высоко-, средне- и низкотемпературной реакции сдвига является равновесная реакция. Это означает, что при подаче метанола на вход этапа реакции сдвига будет уменьшено образование метанола на указанном этапе, кроме того, это означает, что содержание метанола в синтез-газе, выходящем из секции реакции сдвига, обычно будет определяться на последнем этапе сдвига.

Часть метанола, который был образован с использованием катализатора высоко-, средне- и низко-

температурной реакции сдвига, растворяется в технологическом конденсате, когда технологический газ охлаждается перед этапом удаления  $\text{CO}_2$ . Дополнительный метанол, при необходимости, может удаляться из синтез-газа на этапе водной промывки по ходу процесса после секции охлаждения, непосредственно перед этапом удаления  $\text{CO}_2$ . Если содержание метанола в полученном  $\text{CO}_2$  все еще слишком высоко, его можно промыть водой.

Технологический конденсат и, при необходимости, промывочную воду подают в десорбер технологического конденсата, в котором с использованием пара осуществляют удаление растворенных побочных продуктов реакции сдвига и растворенных газов. Из технологического конденсата будет удалено более 99% продукта реакции сдвига и покинет технологический конденсатор вместе с паром. Если хотя бы часть этого так называемого пара из десорбера (далее - "поток пара"), который теперь содержит основную часть побочного продукта реакции сдвига, будет добавлено в синтез-газ в секции реакции сдвига перед последним этапом сдвига, то образование чистого побочного продукта, в частности, для равновесных реакций может быть снижено на 99%, как правило оно может быть снижено на 80%. Чтобы избежать накопления высших спиртов в контуре циркуляции побочных продуктов реакции сдвига вокруг секции реакции сдвига, может потребоваться продувка части пара из десорбера. Такая продуваемая часть может использоваться в качестве технологического пара для секции риформинга. Таким образом, происходит рециркуляция углеродных компонентов в потоке, и они используются в качестве исходного потока.

В предпочтительных вариантах реализации пар из десорбера добавляют в синтез-газ по ходу процесса после секции риформинга на входе в секцию реакции сдвига, включающую два последовательных этапа высокотемпературного сдвига с этапом охлаждения между ними.

В соответствии со многими предпочтительными вариантами реализации изобретения после одного или более этапов реакции сдвига может осуществляться этап удаления  $\text{CO}_2$ . В стандартной конструкции содержание  $\text{CO}_2$  в прошедшем обработке газе составляет 500 об.ч./млн.

В соответствии с предпочтительными вариантами реализации изобретения способ включает этап удаления  $\text{CO}_2$ , в ходе которого содержание  $\text{CO}_2$  снижается до уровня менее 400 об.ч./млн  $\text{CO}_2$ , например менее 100 об.ч./млн  $\text{CO}_2$  или в соответствии с некоторыми предпочтительными вариантами реализации изобретения - до 20 об.ч./млн  $\text{CO}_2$  или ниже.

Способ может содержать этап промывки, предпочтительно промывки  $\text{N}_2$ . Промывка  $\text{N}_2$  может применяться для нескольких целей, например, для очистки синтетического газа, а также для добавления стехиометрического азота необходимого для синтеза аммиака на последующих этапах способа.

Азот для блока азотной промывки (NWU) может обеспечиваться с использованием воздухоразделительной установки (ВРУ), с помощью которой происходит разделение атмосферного воздуха на первичные компоненты: азот и кислород. В АТР используют кислород, а в NWU используют азот.

После прохождения секции реакции сдвига и блока удаления  $\text{CO}_2$  газ может содержать остаточные количества  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  вместе с незначительными количества  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{He}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Перед промывкой  $\text{N}_2$  предпочтительно осуществляют удаление  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , так как в противном случае произойдет их замерзание при низкой рабочей температуре промывки  $\text{N}_2$ . Это может осуществляться, например, путем адсорбции в осушителе на молекулярных ситах, включающем, по меньшей мере, две емкости, одна из которых находится в рабочем состоянии, в то время как другая восстанавливается. Азот может использоваться в виде сухого газа для регенерации.

Синтетический газ из NWU промывают жидким азотом в колонке, где происходит удаление  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{He}$  и  $\text{CO}$ . Очищенный синтетический газ предпочтительно содержит  $\text{Ar}$  и  $\text{CH}_4$  лишь на уровне ч./млн.

Отработанный газ, содержащий примеси вместе с некоторым количеством потерянного азота предпочтительно может применяться в качестве топлива в нагревателе прямого нагрева.

После NWU к технологическому потоку может быть добавлен азот для регулирования содержания  $\text{N}_2$  для получения предпочтительного соотношения  $\text{H}_2/\text{N}_2 = 3$  в потоке подпиточного газа, поступающем в контур синтеза аммиака.

Так как очищенный газ теперь содержит  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  в правильном стехиометрическом соотношении для синтеза аммиака плюс  $\text{Ar}$  и  $\text{CH}_4$  на уровне ч./млн, секция синтеза аммиака может рассматриваться как секция, не содержащая инертных компонентов.

Контур синтеза аммиака определяют как контур, не содержащий инертных компонентов, когда промывка газа, поступающего из контура, не требуется, так как накопление инертных компонентов без такой промывки происходит в пренебрежимо малых количествах.

Пример.

Приведенные ниже номера позиций относятся к точкам подачи в секции.

Таблица 1  
Потоки и рабочие условия для фиг. 1

Позиция	Поз. 1	Поз. 2	Поз. 3	Поз. 4	Поз. 5	Поз. 6	Поз. 7
Темп., °С	465	650	340	325	180	68	20
Давление, кг/см <sup>2</sup> г	42.4	40.2	37.1	37.1	35.8	34.3	33.7
Поток, нм <sup>3</sup> /ч	227,249	231,433	498,691	545,746	545,649	481,494	382,357
Позиция	Поз. 8/9	Поз. 10	Поз. 11	Поз. 12	Поз. 13	Поз. 14	
Темп., °С	15	-32	45	44.9	66	50	
Давление, кг/см <sup>2</sup> г	32.7/185	8.2	51.5	255	42.8	0.51	
Поток, нм <sup>3</sup> /ч	447,373	219,762	67,158	47,055		102,651	

Таблица 2  
Композиции потоков, номера позиций относятся к фиг. 1

Срав. гр., Моль %	Поз. 1	Поз. 2	Поз. 3	Поз. 4	Поз. 5	Поз. 6	Поз. 7	Поз. 8/9	Поз. 10	Поз. 11	Поз. 12	Поз. 13	Поз. 14
Ar			0.07	0.07	0.07	0.07	0.09						
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.04												
CH <sub>4</sub>	58.76	56.87	1.27	1.16	1.16	1.31	1.64						0.01
CO		0.02	21.46	3.75	5.70	6.46	8.10						0.02
CO <sub>2</sub>		0.89	4.08	19.61	17.65	19.97	20 ч./млн.			0.22	0.15	0.12	91.71
H <sub>2</sub>	2.11	5.63	52.49	47.97	61.86	70.10	87.84	75.00		0.03	0.05		0.20
N <sub>2</sub>	3.77	3.70	1.72	1.57	1.57	1.78	2.24	25.00					
CH <sub>3</sub> OH				0.0586	0.0675	0.0099				0.4772	0.6795	0.0011	0.0466
NH <sub>3</sub>									100.00				
H <sub>2</sub> O	35.30	32.87	18.90	25.81	11.92	0.28	0.07			99.27	99.11	99.88	8.02

Предварительный риформер:  $T_{\text{на входе}}/T_{\text{на выходе}}: 465/427^{\circ}\text{C}$  ( $T=-1^{\circ}\text{C}$ ).

Соотношение пар/углерод,  $P/U = 0,6$ , на входе в предварительный риформер АТР:

Технологический газ поступает в АТР при  $650^{\circ}\text{C}$ , а температура кислорода составляет приблизительно  $230^{\circ}\text{C}$ .

Соотношение пар/углерод,  $P/U=0,7$  в соответствии с определением в описании.

Технологический газ покидает секцию риформинга приблизительно при температуре  $1050^{\circ}\text{C}$  через выходную секцию с огнеупорной футеровкой и транспортную линию подачи в котлы-утилизаторы избыточного тепла в секции охлаждения технологического газа.

Секция реакции сдвига.

Добавление пара, содержащего побочные продукты реакции сдвига, происходит на входе синтез-газа на этап высокотемпературного сдвига, при этом соотношение пар/углерод становится 1,0, а содержание метанола изменяется с 0 до  $320 \text{ н}\cdot\text{м}^3/\text{ч}$ , позиция 4.

Секция реакции сдвига состоит из двух этапов высокотемпературной реакции сдвига.

$$\text{НТ(1): } T_{\text{на входе}}/T_{\text{на выходе}}: 325/449^{\circ}\text{C} (\Delta T=124^{\circ}\text{C})$$

$$\text{НТ(2): } T_{\text{на входе}}/T_{\text{на выходе}}: 340/368^{\circ}\text{C} (\Delta T=28^{\circ}\text{C})$$

После риформинга в газе присутствует приблизительно 26,5 об.% CO (на основе сухого газа). В первом высокотемпературном конвертере реакции сдвига содержание CO снижается приблизительно до 9,8 об.%, а температура повышается с  $325$  до  $449^{\circ}\text{C}$ . Происходит рекуперация тепла, содержащегося в выходящем потоке, из высокотемпературного конвертера CO, в котле-утилизаторе избыточного тепла и в предварительном подогревателе подпиточной воды для котла.

В результате этого происходит охлаждение технологического газа до  $340^{\circ}\text{C}$  и его подача во второй высокотемпературный конвертер CO, в котором содержание CO снижается приблизительно до 6,5 об.%, а температура повышается до  $368^{\circ}\text{C}$ .

Содержание метанола на выходе из секции реакции сдвига составляет  $368 \text{ н}\cdot\text{м}^3/\text{ч}$ , позиция 5.

Промывка синтез-газа.

После секции реакции сдвига осуществляют охлаждение и промывку синтез-газа водой.

Содержание метанола в синтез-газе, позиция 6, на выходе с этапа промывки синтез-газа составляет 47,7 н·м<sup>3</sup>/ч после отделения технологического конденсата и промывочной воды.

Десорбер технологического конденсата.

Осуществляют десорбцию технологического конденсата и промывочной воды с использованием пара, в результате чего содержание метанола в технологическом конденсате и промывочной воде снижается с 320,5 н·м<sup>3</sup>/ч, позиция 11, до 0,7 н·м<sup>3</sup>/ч в позиции 13.

Пар из десорбера, позиция 12, покидающий десорбер конденсата, содержит 320 н·м<sup>3</sup>/ч метанола, который в соответствии с этим примером, целиком снова добавляют в секцию сдвига в соответствии с описанием выше.

Секция удаления CO<sub>2</sub>.

Содержание CO<sub>2</sub> в выходном потоке из секции реакции сдвига снижается до 20 ч./млн. Все количество метанола в синтез-газе, поступающем в секцию удаления CO<sub>2</sub>, покидает эту секцию с потоком полученного CO<sub>2</sub>, позиция 14.

Секция промывки N<sub>2</sub>.

Первый этап в этой секции - удаление CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в количественном соотношении в осушителе на молекулярных ситах. Следующий этап - жидкостная промывка N<sub>2</sub>, при которой осуществляют удаление других компонентов, помимо H<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>, до уровня ч./млн. Третий этап - регулирование соотношения H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> приблизительно до 3 с использованием газообразного азота.

Компрессор синтетического газа.

Синтез-газ компрессируют с 33,7 до 185,8 кг/см<sup>2</sup>г в центробежном двухцилиндровом компрессоре синтез-газа. Часть последнего цилиндра образует рециркуляционный компрессор в контуре синтеза.

Контур, не содержащий инертных компонентов: Этот контур может быть определен как инертный, когда не требуется система продувочного газа.

Небольшие количества инертных газов, попадающие в контур с подпиточным синтез-газом, будут накапливаться в контуре до тех пор, пока количество инертных газов, растворенных в жидком аммиаке, покидающем спусковую емкость, не будет равно количеству, попадающему в контур. Сбросный газ из спусковой емкости рециркулируется в компрессор синтез-газа.

Уровень рециркулируемых инертных компонентов зависит от уровня инертных компонентов, растворенных в жидком аммиаке, покидающем сепаратор аммиака и спусковую емкость.

При необходимости, уровень инертного газа в контуре может быть снижен путем промежуточной промывки малого потока газа.

В этом примере уровень инертных компонентов в очищенном газе, покидающем этап промывки N<sub>2</sub>, составляет 17 ч./млн Ag, в подпиточном газе - 53 ч./млн Ag (после добавления потока рециркуляции сбросного газа из спусковой емкости) и 0,30% Ag на входе в конвертер.

Выводы.

Пример показывает, что с помощью способа, описанного в настоящем изобретении, можно снизить образование метанолового побочного продукта на  $320/(320+48,4)*100=86,9\%$ . Кроме того, при применении способа, описанного в настоящем изобретении, содержание метанола в потоке CO<sub>2</sub>, позиция 14, меньше содержания метанола, полученного в соответствии с известными способами, которые обычно применяются в настоящее время, кроме того, способ, описанный в настоящем изобретении, позволяет при необходимости снизить содержание метанола до еще более низких уровней.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения синтез-газа для производства аммиака, включающий следующие этапы:  
риформинг углеводородного сырья в секции риформинга с получением синтез-газа, содержащего CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O,

реакцию сдвига синтез-газа в секции реакции сдвига, включающей один или более последовательных этапов реакции сдвига,

подачу технологического конденсата, полученного в результате охлаждения синтез-газа, отходящего из секции реакции сдвига, в десорбер технологического конденсата, в котором осуществляют удаление растворенных побочных продуктов реакции сдвига и растворенных газов из технологического конденсата с использованием пара с получением потока пара,

добавление, по меньшей мере, части указанного потока пара из десорбера технологического конденсата в синтез-газ по ходу процесса после секции риформинга, перед последним этапом сдвига, при этом

соотношение пар/углерод на этапе риформинга и на этапах реакции сдвига составляет менее 2,6.

2. Способ по п.1, дополнительно включающий промывку синтез-газа, отходящего из секции реакции сдвига, водой и подачу технологического конденсата, полученного в результате указанной промывки, в десорбер технологического конденсата.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что один или более этапов реакции сдвига представляет собой один или более этапов высокотемпературного сдвига с использованием катализатора на основе промоти-

рованного оксида цинк-алюминия, между которыми может осуществляться охлаждение и/или введение пара.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что температура на этапе высокотемпературной реакции сдвига составляет 300-600°C, предпочтительно 320-550°C.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что молярное соотношение Zn/Al в катализаторе высокотемпературной реакции сдвига на основе промотированного оксида цинк-алюминия находится в диапазоне 0,5-1,0, содержание щелочного металла находится в диапазоне 0,4-8,0 мас.%, а содержание меди - в диапазоне 0-10% из расчета на массу окисленного катализатора.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что соотношение пар/углерод на этапе риформинга составляет 2,6-0,1, 2,4-0,1, 2-0,2, 1,5-0,3 или 1,4-0,4, предпочтительно 1,2, или 1, или 0,6.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что риформинг осуществляют в автотермическом риформере (АТР).

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что объемная скорость в АТР составляет менее 20000  $\text{нм}^3/\text{ч}$ , предпочтительно менее 12000  $\text{нм}^3/\text{ч}$ , наиболее предпочтительно менее 7000  $\text{нм}^3/\text{ч}$ .

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий дополнительный этап предварительного риформинга.

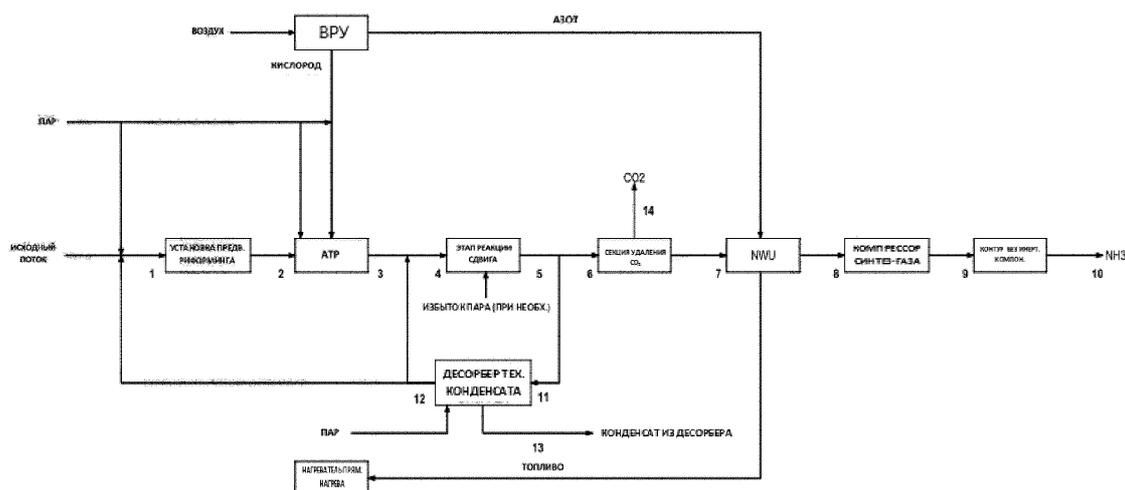
10. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий один или более дополнительных этапов реакции сдвига, включая один или более этапов высокотемпературной реакции сдвига, один или более этапов среднетемпературной реакции сдвига и/или один или более этапов низкотемпературной реакции сдвига.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что пар, при необходимости, добавляют в синтез-газ перед одним или более дополнительными этапами реакции сдвига, расположенными по ходу процесса после этапа высокотемпературной реакции сдвига.

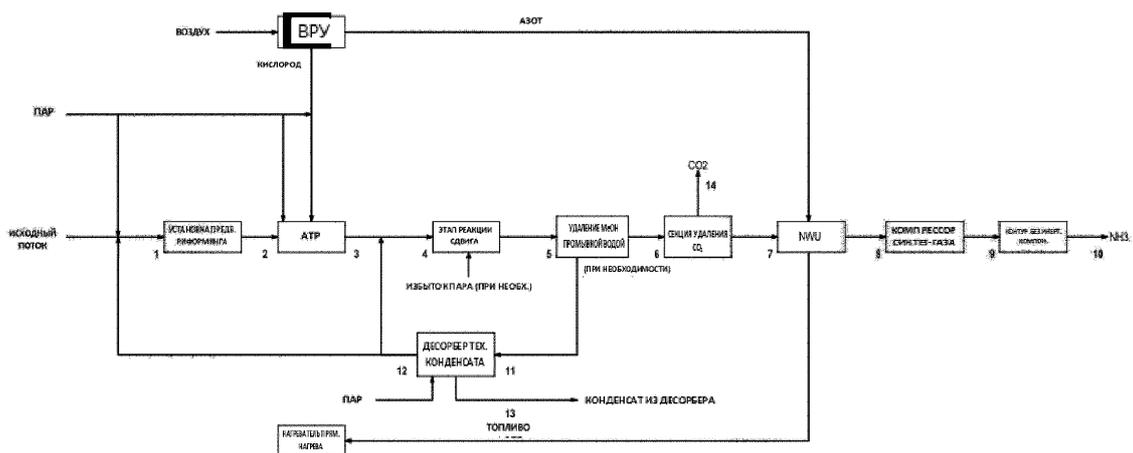
12. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий этап удаления  $\text{CO}_2$ , в ходе которого происходит удаление  $\text{CO}_2$  из синтез-газа до уровня менее 400 об.ч./млн  $\text{CO}_2$ , предпочтительно менее 100 об.ч./млн или в некоторых более предпочтительных вариантах реализации изобретения - до 20 об.ч./млн или ниже.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий этап промывки  $\text{N}_2$ .

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что поток пара содержит более 90% метанола, растворенного в технологическом конденсате, предпочтительно более 95% метанола, растворенного в технологическом конденсате, более предпочтительно более 99% метанола, растворенного в технологическом конденсате.



Фиг. 1



Фиг. 2

