

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **044421**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2023.08.25**

(21) Номер заявки  
**201992148**

(22) Дата подачи заявки  
**2018.03.07**

(51) Int. Cl. **C01B 3/02** (2006.01)  
**C01B 3/38** (2006.01)  
**C01C 1/04** (2006.01)

**(54) СПОСОБ И УСТАНОВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ СМЕСИ СИНТЕЗ-ГАЗА**

(31) **10 2017 204 208.7**

(32) **2017.03.14**

(33) **DE**

(43) **2020.02.28**

(86) **PCT/EP2018/055612**

(87) **WO 2018/166865 2018.09.20**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ТИССЕНКРУПП ИНДАСТРИАЛ  
СОЛЮШНЗ АГ; ТИССЕНКРУПП АГ  
(DE)**

(72) Изобретатель:  
**Горвал Евгений (DE)**

(74) Представитель:  
**Фелицына С.Б. (RU)**

(56) EP-A2-0522744  
EP-A1-2199253  
EP-A2-0770578  
EP-A1-2805914  
WO-A1-2016198487  
EP-A1-2662327  
EP-A1-2930141

(57) Изобретение относится к способу получения и обработки смеси синтез-газа для производства аммиака, в котором содержащую углеводороды и водяной пар подаваемую газовую смесь превращают с помощью кислорода в установке (49) автотермического риформинга в сырую смесь синтез-газа, которую, после последующей обработки, подают на по меньшей мере один синтез (15, 45) аммиака, причём в установку (49) автотермического риформинга подают только одну часть (48) потока подаваемой газовой смеси, вторую часть (32) потока подаваемой газовой смеси направляют в первичную установку (33) риформинга и затем во вторичную установку (20) риформинга, причём полученная в этих первичной и вторичной установках риформинга газовая смесь, при необходимости после последующей обработки, также направляется на синтез (15, 45) аммиака, при этом смесь (44) синтез-газа доводят до повышенного давления, соответствующего давлению синтеза аммиака, при этом только после повышения давления смеси синтез-газа дополнительный азот вводят из по меньшей мере одного трубопровода (14, 57) до того, как смесь синтез-газа поступит на одно- или многоступенчатый синтез аммиака. Преимущество этого способа состоит в том, что достигается существенное снижение нагрузки на все технологические узлы, расположенные между вторичной установкой риформинга и основным синтезом, включая компрессор технологического воздуха и компрессор синтез-газа. По сравнению с вариантом с наличием только одной установки автотермического риформинга при комбинации согласно изобретению с первичной установкой риформинга, наряду с прочими преимуществами достигается, например, также преимущество, заключающееся в том, что может утилизироваться тепло в канале дымового газа первичной установки риформинга.

**B1****044421****044421****B1**

Изобретение относится к способу получения и обработки смеси синтез-газа для производства аммиака, в котором углеводородсодержащая подаваемая газовая смесь преобразуется в установке (АТР) автотермического риформинга с использованием пара и кислорода в сырую смесь синтез-газа, которую, при необходимости после дополнительной обработки, подают в по меньшей мере один реактор синтеза аммиака, при этом в установку автотермического риформинга подают только часть потока подаваемой газовой смеси, в то время как другую часть потока подаваемой газовой смеси подают в первичную установку риформинга, и подученную в ней газовую смесь, при необходимости после дополнительных известных стадий обработки, также подают в реактор синтеза аммиака.

У существующих аммиачных установок имеются в зоне их разных узлов узкие места ("бутылочные горлышки"), препятствующие желаемому увеличению производительности. Ими являются, в частности, первичная установка риформинга, вторичная установка риформинга, компрессор технологического воздуха, установка очистки от  $\text{CO}_2$ , компрессор синтез-газа и реактор синтеза аммиака. Устранение этих узких мест сопровождается дорогостоящими мероприятиями. Для этого со стороны разных оферентов предлагаются разные концепции по хозяйственному преобразованию и обновлению существующих установок (так называемая модернизация).

Из DE 100 55 818 A1 известен способ каталитического производства аммиака из азотно-водородной смеси, в котором природный газ вместе с обогащенным кислородом газом направляют в установку автотермического риформинга, в которой при температуре от 900 до 1200°C, давлении от 40 до 100 бар и в присутствии катализатора крекинга производится сырой синтез-газ, причём этот сырой синтез-газ выпускают из установки автотермического риформинга, охлаждают, направляют на каталитическую конверсию для вращения  $\text{CO}$  в  $\text{H}_2$  и выпускают конвертированный синтез-газ с содержанием  $\text{H}_2$  по меньшей мере 55 об.% и с содержанием  $\text{CO}$  не более 8 об.%, при этом конвертированный синтез-газ подвергают многостадийной очистке с целью удаления  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  и получают смесь из  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ , которую подают на синтез аммиака для каталитического производства аммиака. В этом известном способе для риформинга предусмотрена только установка автотермического риформинга и синтез аммиака осуществляют только при одном уровне давления. Кроме того жидкий азот используется для азотной промывки ниже по ходу потока от установки разделения воздуха и выше по ходу потока от компрессора синтез-газа, при которой все инертные (аргон и метан) и все кислородсодержащие компоненты ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) вымываются и устанавливается необходимое соотношение между  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2 = 3:1$ . Таким образом, свежий подпиточный газ перед синтезом содержит в себе только  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ .

В EP 1339641 B1 описан способ синтеза аммиака с использованием двух уровней давления. Здесь аммиак производится из свежего синтез-газа, в котором наряду с реагентами - водородом и азотом содержатся инертные компоненты, последовательно в разных системах синтеза, при этом во всех системах синтеза аммиак производится из части синтез-газа и часть его выводится наружу, причем каждая последующая система синтеза имеет более высокое давление, чем давление в соответствующей предшествующей системе синтеза.

В WO 2016/198487 A1 также описан способ производства аммиака с использованием нескольких уровней давления, в котором исходную газовую смесь, содержащую водород, азот, воду, метан, при необходимости аргон, монооксид углерода и диоксид углерода, получают в результате риформинга углеводородов, при этом риформинг осуществляют в установке автотермического риформинга, которая функционирует с использованием чистого кислорода или с использованием обогащенного кислородом воздуха или просто воздуха.

Из источника EP 0 522 744 A2 известен способ получения и обработки смеси синтез-газа с приведёнными в первом абзаце признаками. В этом известном способе превращение первой части потока подаваемой газовой смеси осуществляют в первичной установке риформинга и расположенной ниже по ходу потока от нее вторичной установке риформинга, а вторую часть потока подаваемой газовой смеси сначала обрабатывают в установке предварительного риформинга и затем в установке автотермического риформинга. После этого обе части потока объединяют, в них вводят содержащий азот поток, посредством которого в газовую смесь дополнительно вводится азот. Такой содержащий азот поток представляет собой рециркулирующий газ, который рециркулируют из процесса синтеза аммиака после отделения потока продукта и который содержит лишь незначительное количество азота и при этом относительно высокое количество водорода и монооксида углерода, диоксида углерода и при необходимости метана. И лишь после такой добавки рециркулирующего газа происходит повышение давления, прежде чем синтез-газ будет подан на синтез аммиака.

Другой способ получения и обработки смеси синтез-газа для производства аммиака известен из US 2011/0297886 A1. В этом известном способе природный газ делят на две части потока, причём первую часть потока подают в установку автотермического риформинга, в которую также подают обогащенный кислородом поток из установки разделения воздуха. Вторую часть потока направляют в первичную установку парового риформинга, за которой однако не следует никакой вторичной установки риформинга. Обе части потока объединяют после первичной установки риформинга и затем дополнительно обрабатывают путём реакции конверсии  $\text{CO}$  и адсорбции с переменным давлением, после чего в обработанную газовую смесь вводится дополнительный азот из установки разделения воздуха. Эта смесь синтез-газа

подаётся в реактор синтеза аммиака. О повышении давления газовой смеси в этом источнике не говорится. Отсутствие вторичной установки риформинга ниже по ходу потока от первичной установки риформинга в этом известном способе имеет тот недостаток, что весь необходимый для производства аммиака азот должен производиться в установке разделения воздуха.

Задача настоящего изобретения состоит в создании способа получения и обработки смеси синтез-газа для производства аммиака, который включает признаки способа, приведённого в первом абзаце, который позволил бы повысить производительность аммиачной установки с исключением или заметным снижением влияния упомянутых выше узких мест.

Другой задачей настоящего изобретения является эффективная интеграция установки разделения воздуха в мероприятия по модернизации существующей аммиачной установки.

Решение вышеуказанной задачи достигается с помощью способа получения и обработки смеси синтез-газа для производства аммиака обозначенного выше типа с использованием признаков пункта 1 формулы изобретения.

Согласно изобретению предусмотрено, что смесь синтез-газа доводят до повышенного давления, соответствующего давлению при синтезе аммиака, и только после повышения давления дополнительный азот из по меньшей мере одного трубопровода вводят в смесь синтез-газа, прежде чем указанную смесь синтез-газа подают на одно- или многостадийный синтез аммиака.

Решение согласно изобретению обладает по сравнению с известными способами тем преимуществом, что в результате снижается нагрузка на дорогостоящий компрессор синтез-газа.

Если в данном описании говорится о том, что после повышения давления в смесь синтез-газа вводится "дополнительный" азот, то следует иметь в виду, что речь идёт предпочтительно о введении азота в виде свежего газа, подаваемого снаружи установки, а не в виде рециркулирующего газа, уже участвовавшего в реакции в реакторе синтеза аммиака. Если в подпиточный газ добавляется рециркулирующий газ, отведённый из

реактора, то в нём содержится азот, но вместе с тем и другие компоненты, включая водород, причём точный состав рециркулирующего газа возможно определить лишь после анализа, вследствие чего добавка рециркулирующего газа становится непригодной для целевого задания стехиометрического соотношения между водородом и азотом, равного 3:1, которое является желаемым для синтеза аммиака. Таким образом, дополнительный азот "снаружи установки" означает в этой связи то, что этот азот происходит снаружи самой этой установки производства аммиака и, следовательно, не из рециркулирующего газа. Если, например, этот азот будут получать в установке разделения воздуха, то эта установка, само собой разумеется, может располагаться на той же площадке, что и установка производства аммиака. Следовательно, такой вариант охватывается изобретением.

Согласно варианту развития способа по изобретению предпочтительно дополнительный азот с чистотой по меньшей мере 60%, предпочтительно по меньшей мере 80%, предпочтительно по меньшей мере 90%, особо предпочтительно по меньшей мере 95%, подают после повышения давления смеси синтез-газа.

Предпочтительно первую часть потока, которую подают в первичную установку риформинга, отводят из трубопровода, транспортирующего содержащую углеводороды и водяной пар газовую смесь, а оставшуюся часть потока этой газовой смеси подают в установку автотермического риформинга.

Предпочтительно в способе с использованием первичной установки риформинга выходящую из этой установки газовую смесь подают во вторичную установку риформинга.

Следовательно, согласно этому предпочтительному варианту способа по изобретению наряду с установкой автотермического риформинга также предусмотрены первичная и вторичная установки риформинга. Например, вторичная установка риформинга может работать с использованием обогащенного воздуха. Использование вторичной установки риформинга имеет преимущество по сравнению с известным из US 2011/0297886 A1 способом, что отсутствует необходимость в производстве всего азота, необходимого для производства аммиака, в установке разделения воздуха. Более того при этом предпочтительном варианте выполнения настоящего изобретения предпочтительно заметно большая часть азота образуется в результате того, что технологический воздух подаётся во вторичную установку риформинга, в которой кислород воздуха вступает в реакцию с дополнительным метаном из подаваемой газовой смеси, при этом содержащийся в технологическом воздухе азот затем является доступным для синтеза аммиака.

Согласно предпочтительному варианту выполнения изобретения объединяют обработанный в установке автотермического риформинга поток сырого синтез-газа и обработанный в первичной установке риформинга поток неочищенного синтез-газа, после чего проводится совместная обработка этих газовых потоков, прежде чем они будут направлены в реактор синтеза аммиака. Объединение этих потоков предпочтительно проводят до конверсии CO, более предпочтительно до секции охлаждения, т.е. непосредственно после выхода из установки автотермического риформинга и вторичной установки риформинга.

Согласно предпочтительному варианту развития изобретения совместная обработка указанных газовых потоков включает по меньшей мере одну стадию, на которой проводятся конверсия CO, и/или промывка от CO<sub>2</sub>, и/или метанизация (конверсия монооксида углерода и диоксида углерода водородом в

метан).

Если при производстве аммиака применяется так называемый способ с несколькими уровнями давления, то согласно предпочтительному варианту развития изобретения обработанный поток синтез-газа подают по меньшей мере один компрессор синтез-газа, где он сжимается до повышенного давления  $p_1$ , превышающего начальное давление, затем подаётся в первый блок синтеза ("Once-through" (однопроходный) или ОТ синтез аммиака, содержащий, как правило, подогреватель газа, конвертер аммиака (при необходимости содержит множество слоев катализатора с промежуточным охлаждением газа), охладитель газа, конденсацию аммиака и отделение аммиака), при этом газовый поток после отделения аммиака при способе с несколькими уровнями давления сжимается посредством следующей ступени давления или следующего компрессора синтез-газа до давления  $p_2$ , которое превышает давление  $p_1$ , этот газовый поток потом подают во второй блок синтеза ("рецикловый" синтез аммиака, также содержащий, как правило, подогреватель газа, конвертер аммиака (при необходимости содержит множество слоев катализатора с промежуточным охлаждением газа), охладитель газа, конденсацию  $NH_3$  и отделение аммиака).

Если же используется вариант синтеза аммиака с использованием только одного уровня давления, то согласно предпочтительному варианту развития изобретения обработанный поток синтез-газа подают по меньшей мере один компрессор синтез-газа, где он сжимается до повышенного давления и после этого подаётся в один или несколько реакторов синтеза аммиака.

Согласно предпочтительному варианту развития изобретения дополнительный азот вводят через трубопровод в смесь синтез-газа, которая была доведена до повышенного давления, прежде чем она будет подана на рецикловый синтез аммиака и/или прежде чем она, в варианте с несколькими уровнями давления, будет подана на ОТ синтез аммиака.

Согласно другому варианту развития изобретения особо предпочтительно, чтобы дополнительно вводимый азот был получен в установке разделения воздуха, затем сжижен и доведён до давления  $p_1$  или  $p_2$ .

Может быть использован протекающий через вторичную установку риформинга азот, например, введенный между второй и третьей ступенями компрессора синтез-газа на ОТ синтез аммиака, с давлением  $p_1$  порядка около 100 бар. Однако азот из установки разделения воздуха предпочтительно непосредственно доводится до давления  $p_2$  при рецикловом синтезе аммиака, составляющего около 200 бар, и таким образом минует компрессор синтез-газа. Однако часть азота из установки разделения воздуха может быть подана на ОТ синтез аммиака для увеличения выхода аммиака. Предпочтительно в отличие от источника DE 100 55 818 A1, метан не удаляют при очистке газа, а напротив, даже получают дополнительный метан в блоке метанизации. Следовательно, свежий газ до синтеза аммиака помимо азота и водорода также содержит аргон и метан, а также при необходимости гелий, инертные в отношении синтеза аммиака.

Существующая установка разделения воздуха предпочтительно модернизируется таким образом, чтобы такие продукты как  $O_2$  и  $N_2$  присутствовали практически чистыми и в жидком состоянии, причём предпочтительно аргон отделяют.

Согласно изобретению установка автотермического риформинга предусмотрена параллельно с имеющейся первичной установкой риформинга и при необходимости вторичной установкой риформинга, при этом установка автотермического риформинга предпочтительно может эксплуатироваться с использованием чистого кислорода из установки разделения воздуха. Жидкий кислород сжимается до рабочего давления установки автотермического риформинга, например, до около 40 бар и затем испаряется, при этом утилизируется холод жидкого кислорода.

Подаваемую газовую смесь, например, природный газ, как правило, смешивают до подачи в установку автотермического риформинга или первичную установку риформинга с водяным паром. Поскольку в способе согласно изобретению используются как установка автотермического риформинга, так и первичная установка риформинга, то смесь из природного газа и водяного пара для установки автотермического риформинга целесообразно отбирать от основного потока, направляемого в первичную установку риформинга, также выше по ходу потока от этой первичной установкой риформинга. Таким образом, получают две системы трубопроводов, каждая с по меньшей мере одной установкой риформинга, в которых параллельно протекает риформинг-процесс, и полученная ранее смесь из природного газа и водяного пара может использоваться в обеих параллельно работающих системах трубопроводов. Предпочтительно оба потока сырого синтез-газа после риформинга в установке автотермического риформинга или в первичной и вторичной установках риформинга снова объединяют и затем совместно обрабатывают на последующих технологических стадиях. Эта обработка может включать в себя, например, конверсию  $CO$ , и/или промывку от  $CO_2$ , и/или метанизацию.

Жидкий азот из установки разделения воздуха предпочтительно сжимают до давления конечного синтеза, составляющего, например, около 200 бар, и только после компрессора синтез-газа смешивают со свежим газом. При этом может использоваться холод сверхкритического азота.

Часть аммиака может быть образована при ОТ синтезе аммиака между ступенями компрессора синтез-газа (как правило, между второй и третьей ступенями). При необходимости часть азота из установки разделения воздуха вводится в свежий газ ниже по ходу потока от второй ступени компрессора синтез-

газа для оптимизации состава газа перед ОТ синтезом аммиака.

Часть кислорода подают во вторичную установку риформинга для снижения остаточного содержания метана, в результате чего остаток метана после вторичной установки риформинга и установки автотермического риформинга приблизительно одинаковый. Это оптимально для рентабельности процесса, поскольку более низкое остаточное содержание метана способствует более высокому производству аммиака.

Присущее способу согласно изобретению деление газов является новым по сравнению с известными ранее решениями. Преимущество состоит в числе прочего в существенном снижении нагрузки на все технологические узлы между вторичной установкой риформинга и главным синтезом, в т.ч. на компрессор технологического воздуха и компрессор синтез-газа. По сравнению с вариантом, предусматривающим риформинг только в установке автотермического риформинга, преимущество комбинации с первичной установкой риформинга согласно изобретению состоит в том, что может утилизироваться тепло в канале дымового газа первичной установки риформинга. Так становится возможным подогрев входных потоков для установки автотермического риформинга в канале дымового газа первичной установки риформинга.

Согласно предпочтительному варианту развития изобретения дополнительный азот, введённый из установки разделения воздуха, посредством по меньшей мере одного насоса доводится до давления, предусмотренного для синтеза аммиака, и затем по трубопроводу подаётся на место непосредственно выше по ходу потока от рециклового синтеза аммиака или частично на место выше по ходу потока от ОТ синтеза аммиака.

Согласно предпочтительному варианту развития изобретения предусмотрено, что как в установку автотермического риформинга, так и во вторичную установку риформинга подают кислород, произведённый в установке разделения воздуха.

Согласно предпочтительному варианту развития изобретения предусмотрено, что во вторичную установку риформинга подаётся технологический воздух, который предпочтительно сначала сжимается компрессором до повышенного давления и/или подогревается теплообменником, предпочтительно в канале дымового газа первичной установки риформинга.

В технологический воздух может дополнительно примешиваться со стороны кислород, полученный в установке разделения воздуха, такой обогащенный кислородом воздух может подаваться во вторичную установку риформинга.

Также объектом настоящего изобретения является способ производства аммиака, в котором аммиак получают с использованием смеси синтез-газа, полученной и обработанной описанным выше способом.

Согласно предпочтительному варианту развития изобретения в этом способе производства аммиака сначала получают смесь синтез-газа, содержащую водород и азот в соотношении  $H_2:N_2$  свыше 3, и затем в эту сверхстехиометрическую смесь синтез-газа вводят дополнительный азот перед подачей в реактор синтеза аммиака. Этот дополнительный азот предпочтительно получают в установке разделения воздуха.

В способе согласно изобретению синтез аммиака может быть осуществлен либо на одном уровне давления, либо в качестве альтернативы может использоваться способ с несколькими уровнями давления.

Также объектом настоящего изобретения является установка для получения и обработки смеси синтез-газа для производства аммиака, в которой углеводородсодержащая подаваемая газовая смесь превращается в установке автотермического риформинга посредством водяного пара и кислорода/воздуха в сырую смесь синтез-газа, которая, после дополнительной обработки, вводится в по меньшей мере один реактор синтеза аммиака, при этом согласно изобретению эта установка в дополнение к по меньшей мере одной установке автотермического риформинга содержит по меньшей мере одну первичную установку риформинга и по меньшей мере одну вторичную установку риформинга, расположенную ниже по ходу потока от первичной установки риформинга.

Согласно другому предпочтительному варианту развития установки по изобретению установка автотермического риформинга и вторичная установка риформинга расположены на системах трубопроводов, размещённых параллельно друг к другу, причём соответствующие выпускные трубопроводы установки автотермического риформинга и вторичной установки риформинга ведут в общую систему трубопроводов для синтез-газа, предпочтительно выше по ходу потока от конверсии CO.

Согласно другому предпочтительному варианту развития установки по изобретению она содержит по меньшей мере один конвертер CO, и/или по меньшей мере одну установку очистки от CO<sub>2</sub>, и/или по меньшей мере одно устройство метанизации, которые расположены в общей системе трубопроводов для синтез-газа ниже по ходу потока от установки автотермического риформинга и вторичной установки риформинга.

Также объектом настоящего изобретения является установка для производства аммиака, содержащая установку для получения и обработки смеси синтез-газа описанного выше типа, причём эта установка согласно изобретению дополнительно содержит по меньшей мере один реактор синтеза аммиака, расположенный ниже по ходу потока от установки автотермического риформинга, первичной установки риформинга и при необходимости вторичной установки риформинга. В частности, при использовании

способа с несколькими уровнями давления также могут использоваться два или более реактора синтеза аммиака, которые работают при разных уровнях давления.

Ниже настоящее изобретение подробнее поясняется с помощью двух примеров выполнения со ссылкой на приложенные чертежи. При этом изображено:

фиг. 1 - схематическая упрощённая поточная схема работы первой иллюстративной установки согласно изобретению;

фиг. 2 - схематическая упрощённая поточная схема работы второй иллюстративной установки по изобретению согласно альтернативному варианту выполнения данного изобретения.

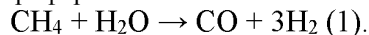
Ниже, со ссылкой на фиг. 1 подробнее поясняется первый возможный пример выполнения настоящего изобретения. На изображении показана упрощённая поточная схема иллюстративной установки согласно изобретению для получения и обработки смеси синтез-газа, а также для последующего производства аммиака из этой смеси синтез-газа. В установке 10 разделения воздуха отделяют аргон, жидкий азот из этой установки 10 по трубопроводу 11 поступает в насос 12, где его давление доводится, например, до около 200 бар, нагревается в теплообменнике 13 и затем по трубопроводу 14 вводится в рециркулирующий газ до того, как он будет подан на реакционный синтез 15 аммиака.

Жидкий кислород из установки 10 разделения воздуха по трубопроводу 16 поступает в насос 17, где он доводится до давления, например, около 40 бар, затем выпаривается в испарителе 18 и часть газообразного кислорода поступает по трубопроводу 19 и примешивается к технологическому воздуху из трубопровода 24 до того, как обогащенный воздух поступит во вторичную установку 20 риформинга.

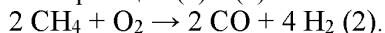
Поступивший в установку технологический воздух сжимается компрессором 21 технологического воздуха, подаётся по трубопроводу 22 в устройство 23 на подогрев, где он нагревается и затем по трубопроводу 24 поступает во вторичную установку 20 риформинга.

Природный газ через компрессор 25 по трубопроводу 26 подаётся в установку, затем нагревается в теплообменнике 27, предпочтительно в канале дымового газа первичной установки риформинга, до температуры, например, около 380°C, подвергается обессериванию в соответствующем устройстве 28, после этого протекает по трубопроводу 29, в котором происходит примешивание водяного пара, затем через дополнительный теплообменник 30 в канале дымового газа первичной установки риформинга, в котором газ нагревается, например, до около 480-600°C и затем выходит из теплообменника 30 по трубопроводу 31, в котором происходит деление смеси из природного газа и водяного пара на две части потока, из которых одна часть потока поступает по трубопроводу 32 в первичную установку 33 риформинга. В первичной установке 33 риформинга углеводороды реагируют с водяным паром с образованием смеси синтез-газа, которая содержит монооксид углерода и водород в качестве основных компонентов.

Обычно при паровом риформинге метан вступает в реакцию с водяным паром в первичной установке риформинга в соответствии со следующими уравнениями реакции (1), (3):



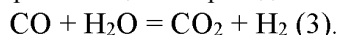
Поскольку в первичной установке 33 риформинга не происходит полной конверсии метана, то в целях повышения выхода водорода выходящую из первичной установки 33 риформинга сырую смесь синтез-газа подают по трубопроводу 34 в описанную выше вторичную установку 20 риформинга, в которой в результате подачи воздуха или кислорода метан превращается в монооксид углерода и водород по уравнению реакции (1) и (3) и частично по нижеследующему уравнению (2) реакции:



Выходящую из вторичной установки 20 риформинга смесь синтез-газа затем охлаждают в секции 58 охлаждения, вырабатывая водяной пар, и по трубопроводу 35 подают в конвертер 36 CO. Это охлаждение именуется как рекуперация отходящего тепла (WHR), при этом газ отдаёт тепло воде, которая в результате испаряется, вследствие чего газ охлаждается, а тепло рекуперировано.

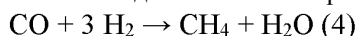
Так называемая конверсия CO, которая называется также реакцией конверсии водяного газа, используется для снижения содержания монооксида углерода в синтез-газе и получения дополнительного водорода. Это равновесная экзотермическая реакция,

протекающая по приведённому ниже уравнению (3):



После конверсии 36 CO предусмотрена промывка 37 от диоксида углерода для его удаления из смеси синтез-газа.

После промывки от CO<sub>2</sub> синтез-газ пропускают через устройство 38 метанизации, в котором монооксид углерода или диоксид углерода при повышенных температурах вступает в реакцию с водородом с образованием воды и метана по приведённым ниже уравнениям (4) и (5):



После метанизации в полученной смеси синтез-газа водород и кислород присутствуют в сверхстехиометрическом соотношении свыше 3:1, т.е. по сравнению с азотом в газовой смеси содержится больше водорода, чем это требуется для реакции синтеза аммиака. По трубопроводу 39 смесь синтез-газа посту-

пает в компрессор синтез-газа, причём этот компрессор может работать, например, с использованием двух последовательно расположенных ступеней 40 и 41, при этом в обеих ступенях давление повышается, например, до 100 бар. Пока содержание воды в свежем газе сохраняется слишком высоким (вода дезактивирует катализатор в конвертере аммиака), после каждого повышения давления вода отделяется, как это, например, показано с помощью устройства 42. Это может происходить как посредством конденсации, так и посредством других, известных специалисту способов. После этого свежий газ поступает на одноступенчатый (ОТ) синтез 15 аммиака, включающий подогреватель газа, конвертер аммиака (при необходимости множество слоев катализатора с промежуточным охлаждением газа), охладитель газа, конденсацию аммиака и отделение аммиака). После отделения аммиака остаточная газовая смесь в способе с двумя уровнями давления в данном примере выполнения, изображённом на фиг. 1, сжимается на следующей ступени 43 компрессора до более высокого давления, например, около 200 бар, и затем по трубопроводу 44 подаётся на второй синтез аммиака, представляющий собой рецикловый синтез 45 аммиака, также предусматривающий подогреватель газа, конвертер аммиака (множество слоев катализатора с промежуточным охлаждением газа), охладитель газа, конденсацию аммиака и отделение аммиака. При этом рецикловым синтезом аммиака происходит дополнительный синтез аммиака при более высоком уровне давления. Из обоих видов синтеза 15, 45 аммиака последний в качестве продукта отводится по трубопроводам 46 и 47, соответственно.

Для изменения соотношения между водородом и азотом в сторону 3:1, поскольку поступающая по трубопроводу 39 смесь синтез-газа содержит избыток водорода, дополнительный азот может быть введён в свежий газ по ответвлению 57, отходящему от трубопровода 14 перед первым синтезом 15 аммиака, представляющим собой ОТ синтез аммиака. Остаточный азот из трубопровода 14 поступает в трубопровод 44 в точке выше по ходу потока от второго синтеза аммиака, представляющего собой рецикловый синтез аммиака. После рециклового синтеза 45 аммиака последний отводится в качестве продукта по трубопроводу 47. С тем, чтобы инертные при синтезе аммиака метан и аргон, а также при необходимости гелий, не накапливались в рециркулирующем газе, часть газа, известная как продувочный газ, отводится по трубопроводу 53 после синтеза 45 и перед введением свежего газа. В целях компенсации падения давления в контуре синтеза газовую смесь подают в следующий компрессор или на следующую ступень 55 компрессора по трубопроводу 54, где ее доводят до повышенного давления, требуемого для реакции, и затем по трубопроводам 56, 44, а после примешивания свежего газа и азота из трубопровода 14, подают на рецикловый синтез 45 аммиака, в результате чего не прореагировавшие исходные материалы рециркулируют и снова могут быть использованы для реакции в реакторе синтеза аммиака.

Выше уже было сказано, что только ответвленная первая часть потока смеси из природного газа и водяного пара направляется по ответвлению 32 в первичную установку риформинга. Вторая часть потока после ответвления через трубопровод 48 поступает в установку 49 автотермического риформинга, в которую вводится кислород посредством ответвленной от трубопровода 19 части 19а потока. Автотермический риформинг представляет собой комбинацию из парового риформинга и парциального окисления для оптимизации КПД. При этом риформингу может подвергаться углеводород, например, природный газ. Объединение парового риформинга с парциальным окислением дополняет преимущество окисления, в результате которого обеспечивается тепловая энергия, с преимуществом парового риформинга, которое приводит к более высокому выходу водорода. Здесь необходимо точно дозировать введение воздуха и водяного пара. Тогда в выходящей из установки 49 автотермического риформинга по трубопроводу 50 сырой смеси синтез-газа содержится приблизительно такое же количество остаточного метана, что и в смеси синтез-газа, выходящей из вторичной установки 20 риформинга по трубопроводу 35. Оба этих газовых потока наиболее оптимально объединить в точке ответвления 51 после секции 58 охлаждения и до конверсии CO, затем объединённый поток синтез-газа может быть введён в конвертер 36 CO. Следовательно, после объединения объединённый поток синтез-газа из трубопроводов 50 и 35 может обрабатываться дальше совместно и наконец может быть подан для проведения синтеза 15, 45 аммиака.

Таким образом, особенность способа согласно изобретению заключается в том, что поток технологического газа, т.е. смесь из природного газа и водяного пара, делится на две части потока, из которых одна часть потока направляется по ответвлению 32 в первичную установку 33 риформинга для осуществления риформинга, а вторая часть потока подаётся по второму ответвлению 48 в установку 49 автотермического риформинга для осуществления риформинга, причём обе части потока затем снова объединяют после соответствующей стадии риформинга возле ответвления 51 и после этого совместно обрабатывают в ходе дальнейшего процесса.

Другое преимущество способа согласно изобретению состоит в том, что жидкий азот из установки 10 разделения воздуха доводится до давления конечного синтеза, например, около 200 бар (при заметно меньшем потреблении энергии по сравнению со сжатием газообразного азота до того же давления) и затем поступает по трубопроводу 14 в обход компрессора 40 синтез-газа и смешивается со свежим газом, протекающим по трубопроводу 44 к рецикловому синтезу 45 аммиака, в результате чего снижается нагрузка на компрессор синтез-газа. При этом предварительно утилизируется тепло сверхкритического азота.

Ниже подробнее поясняется со ссылкой на фиг. 2 второй возможный пример выполнения настоя-

шего изобретения. Изображение представляет собой упрощённую поточную схему согласно второму альтернативному варианту приведённой в качестве примера установки согласно изобретению для производства аммиака. Согласно этому варианту синтез аммиака проводится только при одном уровне давления. Большая часть схемы установки совпадает с примером выполнения, описанным ранее с помощью фиг. 1.

В изображённом на фиг. 2 варианте установки её обозначенные позициями 10-50 компоненты, которые выше уже объяснялись со ссылкой на фиг. 1, присутствуют в том же виде, следовательно, их функция повторно описываться не будет, а будут сделана ссылка на пояснения к фиг. 1.

Пока содержание воды в свежем газе сохраняется слишком высоким (вода деактивирует катализатор в конвертере аммиака), после каждого повышения давления воду отделяют, как это, например, показано посредством устройства 42. Это может производиться как путём конденсации, так и любым другим, известным специалисту способом. На последней ступени 43 компрессора свежий газ компримируют до давления синтеза, например, до около 200 бар, и затем его по трубопроводу 44 подают на рецикловый синтез 45 аммиака, где и происходит синтез аммиака. Поскольку в поступающей по трубопроводу 52 смеси синтез-газа содержится избыток водорода, в целях обеспечения требуемого для реакции стехиометрического соотношения между водородом и азотом, равного 3:1, в газовую смесь перед рецикловым синтезом 45 аммиака вводят поступающий по трубопроводу 14 дополнительный азот. Для этого транспортирующий азот трубопровод 14 открывается в трубопровод 44, перемещающий смесь синтез-газа. После рециклового синтеза 45 аммиака последний в качестве продукта отводится по трубопроводу 47. Для того чтобы инертные при синтезе аммиака метан и аргон, а также при необходимости гелий, не накапливались в рециркулирующем газе, часть газа - так называемый продувочный газ - после синтеза 45 и перед введением свежего газа отводится по трубопроводу 53. Для компенсации потерь давления в контуре синтеза газовую смесь подают по трубопроводу 54 в дополнительный компрессор или на дополнительную ступень 55 компрессора, где её доводят до повышенного давления, требуемого для реакции, и затем подают по возвратным трубопроводам 56, 44 и после введения свежего газа и азота из трубопровода 14 подают на рецикловый синтез 45 аммиака, в результате чего не прореагировавшие исходные материалы могут быть рециркулированы и могут снова использоваться при реакции в реакторе синтеза аммиака. Выше уже указывалось, что только ответвлённая первая часть потока смеси из природного газа и водяного пара направляется в первичную установку риформинга по ответвлению 32. После ответвления вторая часть потока подаётся по трубопроводу 48 в установку 49 автотермического риформинга, в которую подаётся кислород посредством ответвлённой от трубопровода 19 части потока. Сырая смесь синтез-газа, выходящая из установки 49 автотермического риформинга по трубопроводу 50, содержит приблизительно то же количество остаточного метана, что и смесь синтез-газа, выходящая из вторичной установки 20 риформинга по трубопроводу 35. Оба газовых потока объединяют наиболее оптимально после секции 58 охлаждения и перед конверсией CO возле точки 51 ответвления, затем объединённый поток синтез-газа может быть подан в конвертер 36 CO. Таким образом, после объединения объединённый поток синтез-газа из трубопроводов 50 и 35 может обрабатываться далее совместно и в заключение поступает на рецикловый синтез 45 аммиака.

Особенность способа согласно изобретению заключается в том, что технологический поток, т.е. смесь из природного газа и водяного пара, делится на две части потока, из которых одна часть потока подаётся для осуществления риформинга в первичную установку риформинга и затем во вторичную установку риформинга, а другую часть потока по второму ответвлению 48 подают для осуществления риформинга в установку 49 автотермического риформинга, при этом обе части потока после соответствующей стадии риформинга снова объединяются возле ответвления 51 и затем

совместно обрабатываются в ходе дальнейшего процесса.

Другое преимущество способа согласно изобретению состоит в том, что давление жидкого азота из установки 10 разделения воздуха доводят до давления окончательного синтеза, составляющего, например, около 200 бар (при заметно меньших затратах энергии по сравнению со сжатием газообразного азота до того же давления), и затем его подают по трубопроводу 14 в обход компрессора 40 синтез-газа и смешивают со свежим газом, поступающим по трубопроводу 44, на рецикловый синтез 45 аммиака. При этом предварительно утилизируется холод сверхкритического азота.

Перечень позиций:

- 10 установка разделения воздуха,
- 11 трубопровод подачи азота (жидкого),
- 12 насос подачи азота,
- 13 подогрев азота,
- 14 трубопровод подачи азота (газообразного),
- 15 "однопроходный" или ОТ синтез аммиака, содержащий подогреватель газа, конвертер аммиака (при необходимости множества слоев катализатора с промежуточным охлаждением газа), охладитель газа, конденсацию аммиака и отделение аммиака,
- 16 трубопровод подачи кислорода (жидкого),
- 17 насос подачи кислорода,



- 18 испаритель кислорода,
- 19 трубопровод подачи кислорода (газообразного), 19а часть потока кислорода (газообразного),
- 20 вторичная установка риформинга,
- 21 компрессор технологического воздуха,
- 22 трубопровод для технологического воздуха,
- 23 подогрев технологического воздуха,
- 24 трубопровод для технологического воздуха,
- 25 компрессор природного газа,
- 26 трубопровод для природного газа,
- 27 подогрев природного газа перед обессериванием,
- 28 устройство обессеривания,
- 29 трубопровод для природного газа,
- 30 подогрев смеси из природного газа и водяного пара,
- 31 трубопровод для природного газа/водяного пара,
- 32 ответвление для части потока,
- 33 первичная установка риформинга,
- 34 трубопровод для частично подвергнутого риформингу синтез-газа ниже по ходу потока от первичной установки риформинга,
- 35 трубопровод для сырого синтез-газа после секции охлаждения ниже по ходу потока от вторичной установки риформинга,
- 36 конвертер CO,
- 37 установка очистки от CO<sub>2</sub>,
- 38 устройство метанизации,
- 39 трубопровод свежего газа,
- 40 первая ступень сжатия компрессора синтез-газа,
- 41 вторая ступень сжатия компрессора синтез-газа,
- 42 устройство отделения воды,
- 43 дополнительная ступень(и) компрессора,
- 44 трубопровод,
- 45 рецикловый синтез аммиака, включающий в себя подогреватель газа, конвертер аммиака (множество слоев катализатора с промежуточным охлаждением газа), охладитель газа, конденсацию аммиака и отделение аммиака,
- 46 трубопровод для аммиака (жидкого),
- 47 трубопровод для аммиака (жидкого),
- 48 трубопровод для второй части потока,
- 49 установка автотермического риформинга,
- 50 трубопровод для сырого синтез-газа,
- 51 объединение сырого синтез-газа ниже по ходу потока от вторичной установки риформинга и установки автотермического риформинга,
- 53 трубопровод для продувочного газа,
- 54 возвратный трубопровод,
- 55 рециркуляционный компрессор (ступень),
- 56 возвратный трубопровод,
- 57 ответвление для азота,
- 58 секция охлаждения.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения и обработки смеси синтез-газа для производства аммиака, содержащей водород и азот в отношении  $H_2:N_2$  свыше 3, в котором содержащую углеводороды и водяной пар подаваемую газовую смесь с помощью кислорода превращают в установке (49) автотермического риформинга в сырую смесь синтез-газа, которую подают на по меньшей мере один синтез (15, 45) аммиака, при этом только часть (48) потока подаваемой газовой смеси подают в установку (49) автотермического риформинга, а другую часть (32) потока подаваемой газовой смеси подают в первичную установку (33) риформинга, при этом полученную в первичной установке риформинга газовую смесь также подают на синтез (15, 45) аммиака, при этом смесь (44) синтез-газа доводят до повышенного давления, соответствующего давлению синтеза аммиака, и только после увеличения давления в смесь синтез-газа вводят дополнительный азот из по меньшей мере одного трубопровода (14, 57) до того, как смесь синтез-газа поступит на одно- или многоступенчатый синтез аммиака, отличающийся тем, что дополнительный азот вводят в виде свежего газа снаружи установки, а не в виде рециркулирующего газа.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что газовую смесь, полученную в первичной установке (33) риформинга, затем подают во вторичную установку (20) риформинга.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что вводят дополнительный азот с чистотой по меньшей мере 60%, предпочтительно по меньшей мере 80%, предпочтительно по меньшей мере 90%, особо предпочтительно по меньшей мере 95%.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что первую часть (32) потока, которую подают в первичную установку (33) риформинга и при необходимости затем во вторичную установку (20) риформинга, отводящую от трубопровода (31), перемещающего газовую смесь, содержащую углеводороды и водяной пар, а оставшуюся часть (48) потока этой газовой смеси подают в установку (49) автотермического риформинга.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что синтез (15, 45) аммиака включает в себя подогрев газа перед реакцией в конвертере аммиака, а также последующее охлаждение газа, конденсацию аммиака и отделение аммиака.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что синтез аммиака проводят в конвертере аммиака с множеством слоев катализатора, при этом предусмотрено промежуточное охлаждение газа.

7. Способ по любому из пп.2-6, отличающийся тем, что обработанный в установке (49) автотермического риформинга поток (50) сырого синтез-газа и обработанный во вторичной установке (20) риформинга поток (35) сырого синтез-газа объединяют и затем проводят совместную обработку этих газовых потоков до того, как они будут поданы на синтез (15, 45) аммиака.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что совместная обработка этих газовых потоков включает по меньшей мере одну стадию, на которой осуществляют конверсию (36) CO и/или промывку (37) от CO<sub>2</sub> и/или метанизацию (38).

9. Способ по п.7 или 8, отличающийся тем, что поток обработанного синтез-газа подают в по меньшей мере один компрессор (40, 41) синтез-газа, где его сжимают до повышенного давления  $p_1$ , более высокого, чем начальное давление, и затем подают на первый синтез (15) аммиака, предпочтительно включающий в себя подогреватель газа, конвертер аммиака, при необходимости с множеством слоев катализатора и промежуточным охлаждением газа, охладитель газа, конденсацию аммиака и отделение аммиака, при этом выходящую после синтеза (15) аммиака газовую смесь продукта затем сжимают посредством по меньшей мере одной дополнительной ступени (43) сжатия до давления  $p_2$ , более высокого, чем давление  $p_1$ , и затем, после добавления азота из трубопровода (14), этот газовый поток (44) подают на второй синтез (45) аммиака, также предпочтительно включающий в себя подогреватель газа, конвертер аммиака, при необходимости с множеством слоев катализатора и промежуточным охлаждением газа, охладитель газа, конденсацию аммиака и отделение аммиака.

10. Способ по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что дополнительно введенный азот получают в установке (10) разделения воздуха.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что дополнительно введенный азот из установки (10) разделения воздуха доводят посредством по меньшей мере одного компрессора или насоса (12) до давления, предусмотренного для синтеза аммиака, и затем по трубопроводу (14) или (57) вводят в газовую смесь непосредственно выше по ходу потока от синтеза (45) аммиака или, соответственно, выше по ходу потоков от синтезов (15, 45) аммиака.

12. Способ по любому из пп.2-11, отличающийся тем, что как в установку (49) автотермического риформинга, так и во вторичную установку (20) риформинга вводят кислород, полученный в установке (10) разделения воздуха.

13. Способ по любому из пп.2-12, отличающийся тем, что во вторичную установку (20) риформинга вводят технологический воздух, предварительно доведенный компрессором (21) до повышенного давления, более высокого, чем начальное давление, и подогретый по меньшей мере одним теплообменником (23).

14. Способ производства аммиака, отличающийся тем, что аммиак получают с использованием смеси синтез-газа, полученной и обработанной способом по любому из пп.1-13.

15. Способ производства аммиака по п.14, отличающийся тем, что получают смесь синтез-газа, содержащую водород и азот при отношении  $H_2:N_2$  свыше 3, и к этой сверхстехиометрической смеси синтез-газа добавляют дополнительный азот либо после по меньшей мере одной ступени сжатия компрессора (40, 41) синтез-газа, либо, если она по существу находится при давлении синтез-газа, до ввода на синтез аммиака.

16. Способ производства аммиака по п.14 или 15, отличающийся тем, что в этом способе синтез аммиака осуществляют только при одном уровне давления.

17. Способ по п.14 или 15, отличающийся тем, что синтез аммиака проводится при двух и более уровнях давления.

18. Установка для получения и обработки смеси синтез-газа для производства аммиака, при котором содержащую углеводороды и водяной пар подаваемую газовую смесь превращают посредством кислорода в установке (49) автотермического риформинга в сырую смесь синтез-газа, которую, после дополнительной обработки, подают на по меньшей мере один синтез (15, 45) аммиака, для осуществления способа по любому из пп.1-14, при этом установка в дополнение к по меньшей мере одной установке (49) автотермического риформинга содержит по меньшей мере одну первичную установку (33) риформинга, а также по меньшей мере одну вторичную установку (20) риформинга, расположенную ниже по ходу потока от первичной установки (33) риформинга, причём установка (49) автотермического риформинга и вторичная установка (20) риформинга размещены в системах трубопроводов, расположенных параллельно друг другу, при этом соответствующие выпускные трубопроводы установки автотермического риформинга и вторичной установки риформинга ведут в общую систему трубопроводов для синтез-газа, при этом установка дополнительно содержит по меньшей мере один синтез (15, 45) аммиака, расположенный ниже по ходу потока от установки (49) автотермического риформинга, первичной установки (33) риформинга и вторичной установки (20) риформинга, при этом установка содержит компрессор синтез-газа, посредством которого смесь (44) синтез-газа доводится до повышенного давления, соответствующего давлению синтеза аммиака, отличающаяся тем, что она содержит по меньшей мере один трубопровод (14, 57), по которому дополнительный азот вводится в смесь синтез-газа лишь после увеличения давления смеси синтез-газа и до того, как смесь синтез-газа поступит на одно- или многостадийный синтез аммиака.

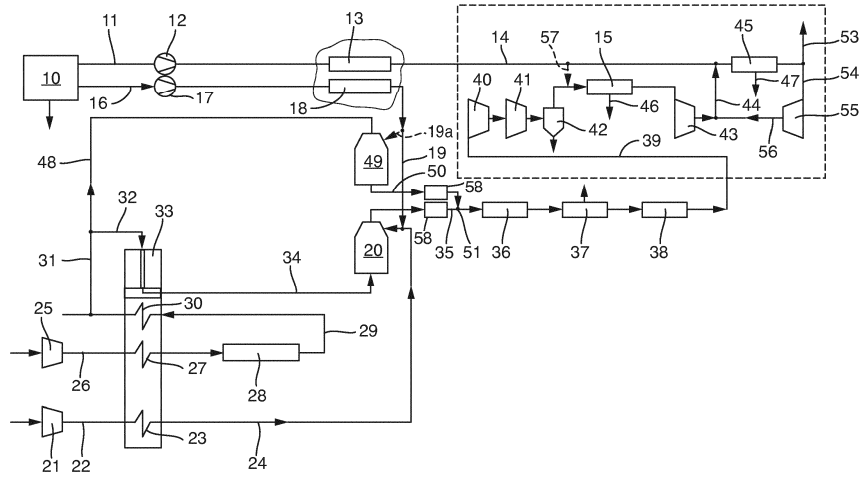
19. Установка по п.18, отличающаяся тем, что она содержит по меньшей мере один конвертер (36) CO, и/или по меньшей мере одну установку (37) промывки от CO<sub>2</sub>, и/или по меньшей мере одно устройство (38) метанизации, расположенные в общей системе трубопроводов для синтез-газа ниже по ходу потока от установки (49) автотермического риформинга и вторичной установки (20) риформинга.

20. Установка для производства аммиака, содержащая установку для получения и обработки смеси синтез-газа по п.18 или 19, отличающаяся тем, что синтез (15, 45) аммиака в каждом случае включает подогреватель газа, по меньшей мере один конвертер аммиака с одним или множеством слоев катализатора, охладитель газа, конденсацию аммиака и отделение аммиака.

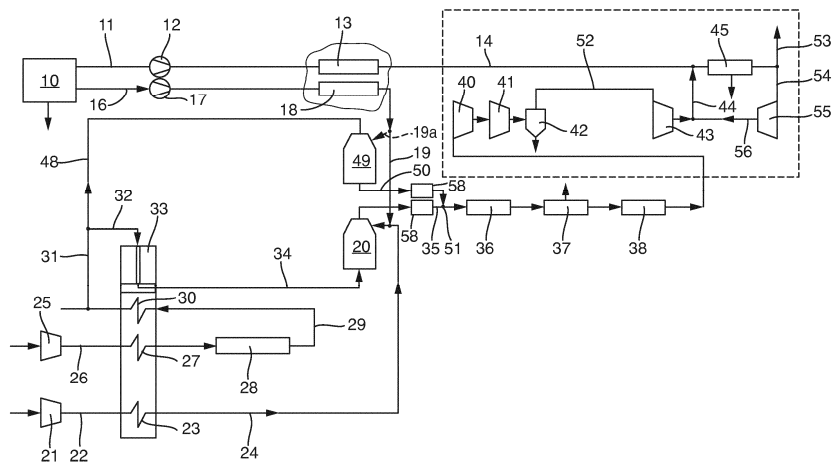
21. Установка для производства аммиака по п.20, отличающаяся тем, что по меньшей мере один конвертер аммиака представляет собой конвертер аммиака с множеством слоев катализатора с промежуточным охлаждением газа.

22. Установка по п.18, отличающаяся тем, что она содержит установку (10) разделения воздуха, в которой получают дополнительно вводимый азот.

23. Установка по п.18 или 22, отличающаяся тем, что дополнительный азот вводится в смесь синтез-газа выше по ходу потока от первого синтеза (15) аммиака через отходящее от трубопровода (14) ответвление (57), а оставшийся азот из трубопровода (14) вводится в трубопровод (44) в точке выше по ходу потока от второго синтеза аммиака, представляющего собой рецикловый синтез аммиака.



Фиг. 1



Фиг. 2

