

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 201891734 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2019.01.31

(51) Int. Cl. C01B 3/02 (2006.01)  
C01B 3/38 (2006.01)  
C01B 3/48 (2006.01)  
C01C 1/04 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2017.02.02

(54) СПОСОБ И УСТАНОВКА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА НА ОСНОВЕ  
АВТОТЕРМИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

(31) РА 2016 70056

(32) 2016.02.02

(33) ДК

(86) РСТ/ЕР2017/052247

(87) ВО 2017/134162 2017.08.10

(71) Заявитель:

ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (ДК)

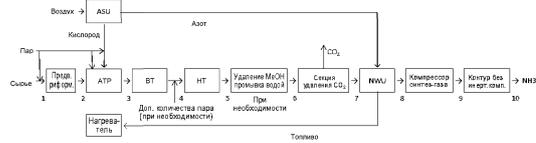
(72) Изобретатель:

Даль Пер Юуль, Крёлъ Енсен Аннеттэ  
Е., Шёдт Нильс Кристиан (ДК)

(74) Представитель:

Беляева Е.Н. (ВУ)

(57) Способ получения синтез-газа для производства аммиака, включающий 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  $\text{H}_2\text{O}$ ; конверсия указанного синтез-газа на этапе реакции высокотемпературного сдвига над промотированным катализатором реакции высокотемпературного сдвига на основе оксида цинка-алюминия, причем соотношение пар/углерод на этапе риформинга составляет менее 2,6.



201891734

A1

A1

201891734

## **Способ и установка для производства аммиака на основе автотермического риформинга**

Из-за того, что на сегодняшний день производство аммиака является востребованным направлением, в котором присутствует сильная конкуренция, производители прикладывают значительные усилия для разработки установок, которые обеспечивали бы наибольшую эффективность производства аммиака в отношении общей энергоэкономичности и снижения капитальных затрат. Потребность в повышении рентабельности производства аммиака является фактором, способствующим развитию технологии и разработке крупномасштабных установок производства аммиака, чтобы обеспечить удешевление производства от роста масштабов производства.

С помощью последних инноваций компании Haldor Topsøe в сфере технологии производства аммиака и сфере разработки передовых катализаторов нового поколения обеспечивается высокая рентабельность производства аммиака, а также повышается надежность однопоточной установки для производства аммиака с производительностью 5000 тонн в сутки и более, при том что обычная производительность на сегодняшний день составляет не более 3300 тонн в сутки.

В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения предоставляется способ, обеспечивающий технологическую схему, в которой используют проверенную технологию риформинга, при которой функционирование установки осуществляется при низком соотношении пар/углерод.

В соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения предоставляется способ, при котором после секции риформинга осуществляют реакцию высокотемпературного сдвига при таком же низком соотношении пар/углерод, как в секции риформинга.

В соответствии с третьим аспектом настоящего изобретения предоставляется технологическая схема, в которой может не использоваться секция метанации для удаления остаточных углеродных компонентов в подпиточном синтез-газе для синтеза аммиака.

В соответствии с четвертым аспектом настоящего изобретения предоставляется общая технологическая схема процесса, с помощью которой обеспечивается максимальная производительность однопоточной установки для производства 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, в результате которого получают синтез-газ, в состав которого входят  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- конверсия указанного синтез-газа на этапе реакции высокотемпературного сдвига над промотированным катализатором реакции высокотемпературного сдвига на основе оксида цинка-алюминия, причем
- соотношение пар/углерод на этапе риформинга составляет менее 2,6.

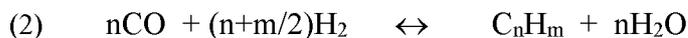
Этап реакции высокотемпературного сдвига определяется как этап процесса, на котором происходит реакция конверсии синтез-газа, содержащего  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , в температурном диапазоне  $300^\circ\text{C}$  -  $600^\circ\text{C}$ .

В стандартной установке по производству аммиака, где обычно применяется катализатор реакции высокотемпературного 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 сдвига.

Тем не менее, в соответствии с настоящим изобретением используют катализатор, не содержащий Fe, такой, например, как промотированный катализатор на основе оксида цинка-алюминия. Например, может использоваться катализатор компании Haldor Topsøe для реакция высокотемпературного сдвига SK-501 Flex™, который обеспечивает возможность функционирования секции риформинга и секции реакции высокотемпературного 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 по производству аммиака, в которых функционирование секций риформинга и реакцию высокотемпературного сдвига осуществляют при соотношении пар/углерод 2,6 или выше. В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом осуществления способа катализатор на основе оксида цинка-алюминия в активной форме содержит смесь цинкоалюминиевой 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 находиться в диапазоне 0,5 - 1,0, содержание щелочного металла может находиться в диапазоне 0,4 - 8,0 мас.%, а содержание меди – в диапазоне 0 - 10% из расчета на массу окисленного катализатора.

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

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

При низких соотношениях пар/углерод в секции риформинга и секции 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 указанные секции можно использовать оборудование и трубопровод меньшего масштаба. Кроме того, при снижении массового потока вырабатывается меньшее количество низкопотенциальной тепловой энергии, которую зачастую невозможно рекуперировать. Это означает, что существует возможность снизить капитальные и эксплуатационные затраты.

Способ по настоящему изобретению может дополнительно включать один или более следующих этапов:

- один или более этапов реакции среднетемпературного сдвига или реакции низкотемпературного сдвига с использованием газа, поступающего из секции реакции высокотемпературного сдвига. Этапы реакции среднетемпературного сдвига или реакции низкотемпературного сдвига могут, при необходимости, осуществляться при более высоком соотношении пар/углерод по сравнению с этапом реакции высокотемпературного сдвига для снижения образования побочных продуктов, таких как метанол;

- при необходимости, удаление метанола из газа, прошедшего этап реакции среднетемпературного сдвига или реакции низкотемпературного сдвига, в секции водной промывки;
- удаление  $\text{CO}_2$  из секции водной промывки газа, прошедшего этап реакции среднетемпературного сдвига или реакции низкотемпературного сдвига, до тех пор, пока его содержание не достигнет уровня ниже 500 ч./млн., предпочтительно ниже 20 ч./млн..
- удаление остаточных количеств  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  из газа, покидающего секцию удаления  $\text{CO}_2$ , в секции осушителя на молекулярных ситах;
- удаление  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  и инертных компонентов, таких как  $\text{Ar}$  и  $\text{He}$ , из газа, покидающего секцию осушителя на молекулярных ситах, в секции азотной промывки и регулирование соотношения  $\text{N}_2/\text{H}_2$ , чтобы оно составляло приблизительно 3, что необходимо для синтеза аммиака;
- конверсию газа из секции азотной промывки с необходимым соотношением  $\text{N}_2/\text{H}_2$  с получением аммиака в секции синтеза аммиака, в которой отсутствуют инертные компоненты.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления 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 реакции высокотемпературного 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 процесс, 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 газофазных 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.

Соотношение пар/углерод определяется как соотношение всего количества пара, который добавляют в секцию риформинга перед секцией реакции высокотемпературного сдвига, т.е. пара, который может добавляться в секцию риформинга вместе с исходным газом, через канал подачи кислорода, путем добавления в горелки и т.д., к углеводородам в исходном газе, который подают в секцию риформинга, на основе молярного количества.

Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением возможно осуществлять способ без добавления дополнительных количеств пара между этапом риформинга и этапом реакции высокотемпературного сдвига.

В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления 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 катализаторной зоне.

В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления изобретения температура на этапе реакции высокотемпературного сдвига находится в диапазоне 300 - 600 °С, например, 360 - 470 °С. Это означает, что в соответствии со способом по настоящему изобретению можно осуществлять высокотемпературную реакцию сдвига с использованием сырья с гораздо более низким соотношением пар/углерод, чем это возможно в соответствии с известными способами. Например, температура на подаче на этап реакции высокотемпературного сдвига может составлять 300 - 400°С, например, 350 - 380°С.

Предпочтительно, как часть секции риформинга, например, перед АТР, предоставляется предварительный риформер. В предварительном риформере может происходить конверсия всего количества высших углеводородов в оксиды углерода и метан, наличие предварительного риформера также является предпочтительным для легких углеводородов. Использование предварительного риформера может иметь несколько преимуществ, включая снижение потребления O<sub>2</sub> в АТР и обеспечение возможности более высоких температур на подаче 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°С, предпочтительно при 390 - 480°С.

В соответствии с различными вариантами осуществления 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 снижению эффективности реакции сдвига, что означает, что в некоторых вариантах осуществления изобретения может быть предпочтительно использовать один или более дополнительных этапов реакции сдвига. Указанный один или более дополнительных этапов реакции сдвига могут включать этапы реакции среднетемпературного сдвига и/или реакции низкотемпературного сдвига и/или реакции высокотемпературного 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 добавляться по ходу реакции после этапа реакции высокотемпературного сдвига, например, перед одним или более последовательными этапами реакции среднетемпературного сдвига или реакции низкотемпературного сдвига и/или реакции высокотемпературного сдвига для повышения эффективности указанных последовательных этапов средне-, низко- и/или реакции высокотемпературного сдвига до максимума.

Предпочтительным может быть использование двух или более последовательных этапов реакции высокотемпературного сдвига (например, этапа реакции высокотемпературного сдвига, включающего два или более последовательных реакторов сдвига, например, с возможностью охлаждения и/или добавления пара между ними), так как при этом обеспечивается увеличение конверсии сдвига при высоких температурах, что может обеспечить возможность уменьшения объема катализатора сдвига, и, следовательно, возможность уменьшения капитальных затрат. Кроме того, при высоких температурах снижается образование метанола, который является типичным побочным продуктом этапа реакции сдвига.

Предпочтительно, этапы реакции среднетемпературного сдвига и реакции низкотемпературного сдвига могут осуществляться над промотированными цинк-алюмомедными катализаторами. Например, катализатором реакции низкотемпературного 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 реакции среднетемпературного сдвига может осуществляться при температурах 190 - 360°C.

Этап реакции низкотемпературного сдвига может осуществляться при температурах  $T_{\text{конденсации}} +15 - 290^{\circ}\text{C}$ , например, 200 - 280°C. Например, температура на подаче на этап реакции низкотемпературного сдвига может составлять  $T_{\text{конденсации}} +15 - 250^{\circ}\text{C}$ , например, 190 - 210°C.

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

Известно, что метанол является побочным продуктом, который может образовываться при использовании катализаторов реакции среднетемпературного сдвига и реакции низкотемпературного сдвига. Такое образование побочного продукта может быть снижено путем увеличения соотношения пар/углерод. Для этапа промывки  $\text{CO}_2$  после этапов реакции среднетемпературного сдвига и реакции низкотемпературного сдвига требуется тепло для регенерации раствора абсорбции  $\text{CO}_2$ . 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. Вместо такого дополнительного рекуператора с паровым нагревом может, при необходимости, использоваться добавление пара к технологическому газу, что одновременно обеспечивает снижение образования побочных продуктов в секции реакции среднетемпературного сдвига и реакции низкотемпературного сдвига.

Метанол, образовавшийся при использовании катализатора реакции среднетемпературного сдвига и реакции низкотемпературного сдвига, при необходимости, может быть удален из синтез-газа на этапе водной промывки перед этапом удаления  $\text{CO}_2$  или с потоком полученного  $\text{CO}_2$ .

В соответствии со многими предпочтительными вариантами осуществления 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 объемных частей на миллион.

В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления 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. или в некоторых предпочтительных вариантах осуществления 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 используется кислород, а в NWU используется азот.

После прохождения одной или более секций 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 осуществляется 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 промывается 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 потеряннного азота предпочтительно может применяться в качестве топлива в нагревателе прямого нагрева.

После NWU к технологическому потоку может добавляться азот для регулирования содержания  $N_2$  для получения предпочтительного соотношения  $H_2/N_2 = 3$  в потоке подпиточного газа, поступающем в контур синтеза аммиака.

Так как очищенный газ теперь содержит  $H_2$  и  $N_2$  в правильном стехиометрическом соотношении для синтеза аммиака плюс Ar и  $CH_4$  на уровне ч./млн., секция синтеза аммиака может рассматриваться как секция, не содержащая инертных компонентов.

Контур синтеза аммиака определяется 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.

Позиция	Поз. 1	Поз. 2	Поз. 3	Поз. 4	Поз. 5	Поз. 6	Поз. 7/8	Поз. 9
Температура, °С	450	650	360	205	75	20	15	-32
Давление, кг/см <sup>2</sup> г	41.3	39.3	35.7	34.8	33.3	32.4	31.4/186	5.0
Поток, нм <sup>3</sup> /ч	187,432	198,532	391,946	391,946	391,946	270,351	334,226	164,416

Таблица 1 Потоки и рабочие условия

**Основные компоненты**

Композиция, Мол. %	Поз. 1	Поз. 2	Поз. 3	Поз. 4	Поз. 5	Поз. 6	Поз. 7/8	Поз. 9
Ar			0.07	0.07	0.07	0.10		
C <sub>3+</sub>	2.23							
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.58							
CH <sub>4</sub>	40.02	47.47	0.95	0.95	0.95	1.37		
CO	0.38	0.09	20.08	10.07	3.49	5.04		
CO <sub>2</sub>	2.58	5.50	5.85	15.86	22.44	20 ч./млн.		
H <sub>2</sub>	1.49	4.93	47.81	57.82	64.40	92.96	75.00	
N <sub>2</sub>	0.66	0.63	0.32	0.32	0.32	0.46	25.00	
NH <sub>3</sub>								100.00
H <sub>2</sub> O	50.04	41.38	24.93	14.92	8.34	0.07		

Таблица 2 Составы потоков, номера позиций относятся к Фиг. 1

Предварительный риформер:  $T_{\text{на подаче}}/T_{\text{на выходе}}: 450/449^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T=-1^{\circ}\text{C}$ )

Соотношение пар/углерод,  $\text{П/У} = 0,9$ , на подаче в предварительный риформер

АТР:

Технологический газ поступает в АТР при  $650^{\circ}\text{C}$ , а температура кислорода составляет приблизительно  $260^{\circ}\text{C}$ .

Соотношение пар/углерод,  $\text{П/У}=1,0$  в соответствии с определением в описании

Технологический газ покидает секцию риформинга приблизительно при температуре  $1025^{\circ}\text{C}$  через выходную секцию с огнеупорной футеровкой и транспортную линию подачи в котлы-утилизаторы избыточного тепла в секции охлаждения технологического газа.

Секция реакции сдвига:

Реакция высокотемпературного сдвига:  $T_{\text{на подаче}}/T_{\text{на выходе}}: 360/469^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T=109^{\circ}\text{C}$ )

Реакция низкотемпературного сдвига:  $T_{\text{на подаче}}/T_{\text{на выходе}}: 205/280^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T=75^{\circ}\text{C}$ )

После риформинга в газе присутствует приблизительно 26,7 об.% СО (на основе сухого газа). В высокотемпературном конвертере СО содержание СО снижается приблизительно до 11,8 об.%, а температура повышается с  $360^{\circ}\text{C}$  до  $469^{\circ}\text{C}$ . Происходит рекуперация тепла, содержащегося в выходящем потоке, из высокотемпературного конвертера СО, в котле-утилизаторе избыточного тепла и в предварительном подогревателе подпиточной воды для котла.

В результате этого происходит охлаждение технологического газа до  $205^{\circ}\text{C}$  и его подача в низкотемпературный конвертер СО, в котором содержание СО снижается приблизительно до 3,8 об.%, а температура повышается до  $280^{\circ}\text{C}$ .

Секция удаления  $\text{CO}_2$

Содержание  $\text{CO}_2$  в выходном потоке из секции сдвига снижается до 20 ч./млн.. Все количество метанола в синтез-газе, поступающего в секцию удаления  $\text{CO}_2$ , покидает эту секцию с технологическим конденсатом и потоком полученного  $\text{CO}_2$ . Содержание метанола в потоке полученного  $\text{CO}_2$  может быть

минимизировано с помощью промывки водой синтез-газа, поступающего в секцию  $\text{CO}_2$ , см. Фиг. 2, или потока полученного  $\text{CO}_2$ .

#### Секция промывки $\text{N}_2$

Первый этап в этой секции – удаление  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в количественном соотношении в осушителе на молекулярных ситах. Следующий этап – жидкостная промывка  $\text{N}_2$ , при которой осуществляется удаление других компонентов, помимо  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$ , до уровня ч./млн.. Третий этап – регулирование соотношения  $\text{H}_2/\text{N}_2$  приблизительно до 3 с использованием газообразного азота.

#### Компрессор синтетического газа:

Синтез-газ компрессируется с 31,4 до 185,5 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  $\text{N}_2$ , 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 подаче в конвертер.

На Фиг. 2 показан другой пример, включающий секцию удаления метанола.

## Формула изобретения

1. Способ получения синтез-газа для производства аммиака, включающий 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  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- конверсия указанного синтез-газа на этапе реакции высокотемпературного сдвига над промотированным катализатором реакции высокотемпературного сдвига на основе оксида цинка-алюминия, причем
- соотношение пар/углерод на этапе риформинга составляет менее 2,6.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что температура на этапе реакции высокотемпературного сдвига составляет 300 - 600 °С, например, 345 - 550 °С.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что молярное соотношение  $\text{Zn}/\text{Al}$  в промотированном катализаторе реакции высокотемпературного сдвига на основе оксида цинка-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.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что соотношение пар/углерод в секции риформинга составляет 2,6 - 0,1, 2,4 - 0,1, 2 - 0,2, 1,5 - 0,3 или 1,4 - 0,4, например, 1,2 или 1 или 0,6.

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

6. 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  $\text{нм}^3/\text{ч}$ .

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий этап предварительного риформинга.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что этап реакции высокотемпературного сдвига включает один или более последовательных этапов высокотемпературного сдвига, предпочтительно с возможностью осуществления между ними охлаждения и/или добавления пара.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий один или более дополнительных этапов реакции сдвига по ходу реакции после этапа высокотемпературного сдвига.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что указанный один или более дополнительных этапов реакции сдвига представляют собой один или более этапов реакции среднетемпературного сдвига и/или один или более этапов реакции низкотемпературного сдвига.

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

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что для уменьшения содержания метанола, при необходимости, осуществляют промывку водой синтез-газа, прошедшего один или более дополнительных этапов реакции сдвига, расположенных по ходу реакции после этапа реакции высокотемпературного сдвига.

13. 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.  $\text{CO}_2$ , например, менее 100 об.ч./млн. или в некоторых предпочтительных вариантах осуществления изобретения – до 20 об.ч./млн. или ниже.

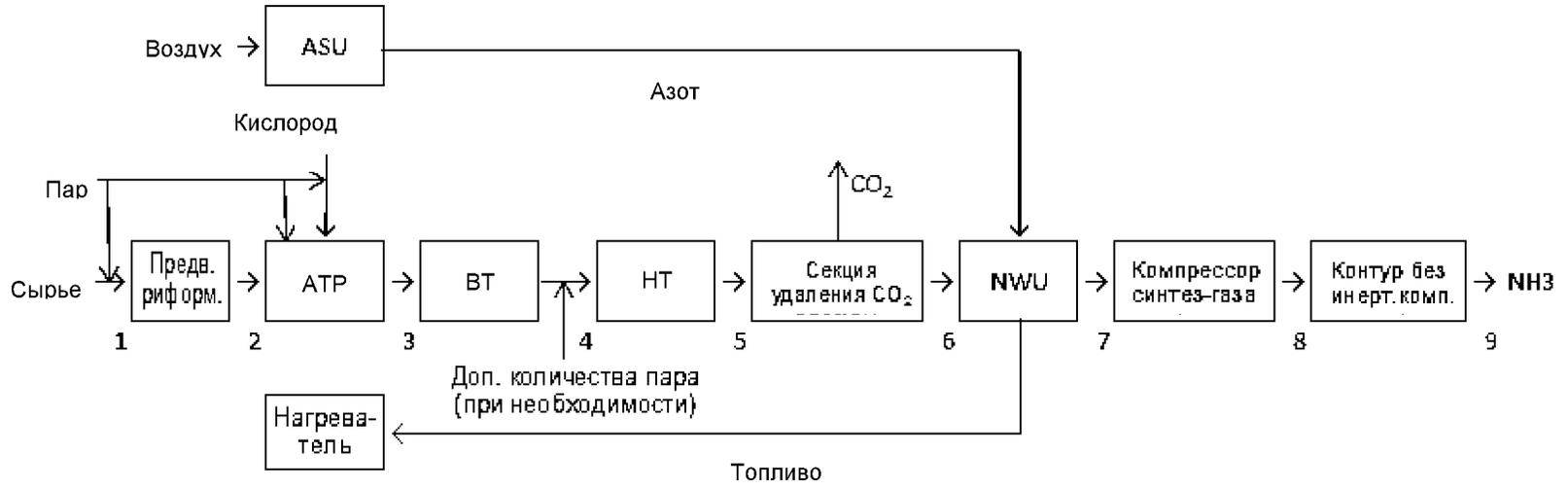
14. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий этап промывки  $\text{N}_2$ .

15. Способ производства аммиака, **отличающийся тем**, что синтез-газ для производства аммиака получают способом по любому из пп. 1 - 14.

16. Способ производства аммиака по п. 15, **отличающийся тем**, что контур получения аммиака представляет собой контур, не содержащий инертных компонентов.

17. Установка, выполненная с возможностью осуществления способа по любому из предшествующих пп. 1 - 16.

Фигура 1 Пример



Фигура 2 Технологическая схема, включающая удаление MeOH

