

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202090244** (13) **A1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

**(43)** Дата публикации заявки  
**2020.04.28**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2018.06.28**

**(51)** Int. Cl. **C01B 3/02** (2006.01)  
**B01J 23/00** (2006.01)  
**B01J 23/06** (2006.01)  
**B01J 23/72** (2006.01)  
**B01J 23/80** (2006.01)  
**C01B 3/48** (2006.01)  
**C10K 3/04** (2006.01)

---

**(54) СПОСОБ И КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА ДЛЯ  
ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА**

---

**(31)** РА 2017 00412

**(32)** 2017.07.13

**(33)** DK

**(86)** PCT/EP2018/067389

**(87)** WO 2019/011659 2019.01.17

**(71)** Заявитель:

**ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK)**

**(72)** Изобретатель:

**Крёль Енсен Аннеттэ Е., Спет  
Кристиан Хенрик, Роструп-Нильсен  
Томас (DK)**

**(74)** Представитель:

**Беляева Е.Н. (BY)**

**(57)** В способе получения синтез-газа для производства аммиака из углеводородсодержащего сырья, включающего паровой риформинг сырья и обработку полученного синтез-газа, реакция сдвига включает два этапа сдвига, на каждом из которых используют стабильные катализаторы, в результате чего образование опасных побочных продуктов предотвращается или, по меньшей мере, снижается до приемлемого низкого уровня. Оба этапа сдвига могут представлять собой этапы высокотемпературного сдвига (ВТС), или один этап сдвига может представлять собой этап высокотемпературного сдвига (ВТС), а другой этап сдвига может представлять собой этап среднетемпературного сдвига (СТС), или один этап сдвига может представлять собой этап высокотемпературного сдвига (ВТС), а другой этап сдвига может представлять собой этап низкотемпературного сдвига (НТС). На этапах ВТС и НТС используют катализатор на основе оксида цинка и цинк-алюминиевой шпинели, а на этапах СТС и НТС может быть использован катализатор на основе меди.

**A1**

**202090244**

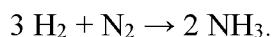
**202090244**

**A1**

## **Способ и катализаторы для получения синтез-газа для производства аммиака**

Настоящее изобретение относится к способу получения синтез-газа для производства аммиака и к катализаторам для использования в способе.

В обычной установке для производства аммиака сначала осуществляют конверсию обессеренного углеводородного газа, такого как природный газ (т.е. метан) или СНГ (сжиженного нефтяного газа, такого как пропан и бутан), или бензино-лигроиновой фракции в газообразный водород путем парового риформинга. Затем водород объединяют с азотом с получением аммиака с использованием процесса Габера-Боша



Таким образом, для синтеза аммиака ( $\text{NH}_3$ ) требуется синтетический газ (синтез-газ), содержащий водород ( $\text{H}_2$ ) и азот ( $\text{N}_2$ ) в соответствующем молярном отношении приблизительно 3:1.

Обычный риформинг, такой как паровой риформинг метана (ПРМ), включает первичный риформер и вторичный риформер. Способы получения синтез-газа для производства аммиака путем ПРМ описаны, например, в ЕР 2 065 337 А1 и ЕР 2 886 513 А2.

В данной области техники хорошо известно, что получение синтез-газа для производства аммиака в основном осуществляют с помощью комбинированного процесса риформинга, в ходе которого обессеренные углеводороды смешивают с паром в соответствующем соотношении, и полученную смесь подают в первичный риформер, где осуществляют паровой риформинг (конверсию) большей части углеводородов в потоке в смесь  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  с использованием подходящего катализатора при умеренном давлении, обычно в диапазоне 15 - 40 бар, и при высоких температурах в диапазоне 780 - 820 °C.

Газообразный продукт, покидающий первичный риформер, подают во вторичный риформер, обычно содержащий соответствующий катализатор в каталитическом слое и реакционное пространство над слоем, где осуществляют обработку газообразного продукта из первичного риформера, чтобы обеспечить

состав газа, необходимый для синтеза аммиака, т.е. для получения газа с отношением водород/азот, близким к 3:1.

Для газа, покидающего вторичный риформер, требуется очистка для удаления оксидов углерода и остаточного метана. Согласно известному уровню техники указанная очистка включает в себя реакцию сдвига монооксида углерода (конверсию  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$ ), которую обычно осуществляют в конвертере высокотемпературного сдвига (ВТС) над катализатором на основе железа, и затем в конвертере низкотемпературного сдвига (НТС) над катализатором на основе меди. Конвертер ВТС работает при температуре приблизительно 320 - 500 °C, а конвертер НТС работает при температуре около 190 - 250 °C. После реакции сдвига осуществляют обработку синтетического газа путем удаления диоксида углерода и, при необходимости, путем метанирования.

В таких конвертерах сдвига обычно используют катализаторы на основе железа и меди, соответственно, при этом происходит образование побочных продуктов в следовых количествах, которые, однако, достаточно высоки как для возможного возникновения экологических проблем, так и для того, чтобы вызвать ухудшение качества раствора в установке для удаления  $\text{CO}_2$ , расположенной далее по ходу процесса. Эта проблема становится более острой при уменьшении отношения пар/углерод. При очень низких отношениях пар/углерод активность некоторых катализаторов, например, катализаторов на основе железа, может ухудшаться. Активность других катализаторов, например, катализаторов на основе меди, при низких отношениях пар/углерод может увеличиваться.

В соответствии со способом по настоящему изобретению при отношении пар/углерод менее 2,6 обеспечиваются несколько преимуществ. В целом, например, снижение отношения пар/углерод приводит к уменьшению массового расхода (сырье + пар) в секции риформинга и в расположенных далее по ходу процесса секциях охлаждения и подготовки синтез-газа.

Тем не менее, при отношении пар/углерод менее 2,6 также могут иметь место определенные недостатки. Так, известно, что реакция сдвига может осуществляться лишь с образованием побочных продуктов, при этом основными побочными продуктами являются метанол и в некоторой степени метилформиат и высшие спирты. В ходе процесса производства аммиака по известному уровню техники происходит частичная конденсация этих побочных продуктов, когда вода

конденсируется из синтез-газа перед этапом 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 процессами, 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, 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.

В документе US 8.404.156 B2 описан процесс обогащения синтез-газа водородом путем конверсии  $\text{CO}$  и пара над катализатором, содержащим оксиды  $\text{Zn}$  и  $\text{Al}$ , вместе с одним или несколькими промоторами в реакторе высокотемпературного сдвига. В ходе этого процесса осуществляют дальнейшую конверсию синтез-газа путем реакции  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  (реакция конверсии водяного газа), которая проходит в первом конвертере (BTC), за которым расположен второй конвертер (HTC), при этом оба конвертера содержат соответствующий катализатор.

Документ WO 2010/037598 A1 относится к способу получения синтез-газа для производства аммиака, в котором используют лишь один конвертер (конвертер среднетемпературного сдвига (СТС)), содержащий катализатор на основе меди, и в котором  $\text{CO}_2$  затем удаляют из синтетического газа путем физической абсорбции.

В документе WO 2012/004032 A1 описан аналогичный способ получения синтез-газа для производства аммиака, в котором синтетический газ, полученный во вторичном риформере, подвергают СТС при температуре 200 - 350°C в присутствии катализатора на основе  $\text{Cu-Zn}$ , а первичный риформинг осуществляют при отношении пар/углерод менее 2.

В документах WO 2016/124886 A1, GB 2536996 A и WO 2016/132092 A1 описаны способы получения синтез-газа для производства аммиака из углеводородсодержащего сырья, включающие паровой риформинг сырья, после

которого следует обработка полученного синтез-газа. В этом способе может быть использован, помимо прочего, катализатор для ВТС на основе оксида цинка и оксида алюминия и катализатор, содержащий медь, оксид цинка и оксид алюминия, для НТС и СТС.

Еще один способ получения синтез-газа для производства аммиака описан в WO 2014/180763 A1. Этот способ включает этапы паровой конверсии сырья для получения синтез-газа, содержащего  $H_2$ , CO и  $CO_2$ , и обработки синтез-газа путем реакции сдвига CO и последующего удаления  $CO_2$ , при этом реакция сдвига синтез-газа включает ВТС с использованием катализатора на основе железа при температуре выше  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а общее отношение пар/углерод в начале цикла снижено до 2,6.

Было обнаружено, что можно избежать вышеуказанных экологических проблем и ухудшения качества раствора путем замены катализаторов ВТС и НТС на катализаторы на основе цинка и алюминия.

При использовании таких катализаторов практически полностью предотвращается образование побочных продуктов, хотя все еще могут образовываться следовые количества метанола. Тем не менее, такие следовые количества можно с легкостью удалить. С учетом того, что такие катализаторы также являются стабильными, при использовании таких катализаторов выбор соотношений пар/углерод на практике не ограничен ничем, кроме требований процесса.

В соответствии со способом по настоящему изобретению, как первичным, так и вторичным риформером в установке по производству аммиака может являться реактор автотермического риформинга (АТР), который представляет собой емкость высокого давления с огнеупорной футеровкой. Когда способ производства аммиака основан на использовании АТР, могут применяться низкие или очень низкие отношения пар/углерод. Таким образом, при использовании обычных катализаторов ВТС и НТС на основе железа и меди существуют такие проблемы, как образование побочных продуктов, а также стабильность катализатора.

Даже использование в качестве катализатора ВТС катализатора на основе цинка и алюминия вместе с катализатором на основе меди в качестве катализатора

НТС недостаточно для решения указанной проблемы, поскольку в ходе реакции низкотемпературного сдвига происходит образование побочных продуктов. В качестве альтернативы, можно исключить этап низкотемпературного сдвига, однако, как правило, это неэффективно, в частности, из-за низкой степени конверсии СО.

Таким образом, решением данной проблемы является использование катализаторов, которые:

- являются стабильными и
- не катализируют образование нежелательных побочных продуктов или, по меньшей мере,
- снижают количество образуемых побочных продуктов до низкого уровня.

Наиболее опасными побочными продуктами являются:

метанол, количество которого должно быть снижено, по меньшей мере, до уровня ниже 2000 ч./млн.,

уксусная кислота, количество которой должно быть снижено, по меньшей мере, до уровня ниже 1000 ч./млн., и

метилформиат, количество которого должно быть снижено, по меньшей мере, до уровня ниже 50 ч./млн.

В частности, настоящее изобретение относится к способу получения синтез-газа для производства аммиака из углеводородсодержащего сырья, включающий следующие этапы:

- паровой риформинг сырья с получением синтез-газа, содержащего водород ( $H_2$ ), монооксид углерода (СО) и диоксид углерода ( $CO_2$ ), и

- обработку полученного синтез-газа, включая реакцию сдвига СО и последующее удаление  $CO_2$ ,

причем

реакция сдвига синтез-газа включает два этапа сдвига, и

на обоих этапах сдвига используют стабильные катализаторы на основе оксида цинка и цинк-алюминиевой шпинели,

в результате чего образование опасных побочных продуктов предотвращается или, по меньшей мере, снижается до приемлемого низкого уровня.

В соответствии со способом по изобретению любые опасные побочные продукты могут быть удалены на этапе далее по ходу процесса, предпочтительно путем водной промывки, при которой вода имеет комнатную температуру или охлаждена, при необходимости.

Оба этапа сдвига могут представлять собой этапы высокотемпературного сдвига (ВТС). Также предусмотрена возможность использования этапа высокотемпературного сдвига (ВТС) и этапа низкотемпературного сдвига (НТС). Кроме того, возможно использовать этап высокотемпературного сдвига (ВТС) и этап среднетемпературного сдвига (СТС).

Один вариант осуществления способа по настоящему изобретению относится к использованию нового катализатора ВТС заявителя в обоих реакторах сдвига, при этом вторичный реактор зачастую, но не всегда, работает при более низкой температуре, чем первичный. Фактически, новый катализатор ВТС может быть использован как на этапе ВТС, так и на этапе НТС. Каждый реактор может содержать один или более слоев катализатора с межслойным теплообменом или без него. Два реактора могут быть даже объединены в единый реактор, в котором обеспечивается соответствующее межслойное охлаждение. Используемый для среднетемпературного сдвига (СТС) катализатор предпочтительно представляет собой катализатор на основе меди, в котором носителем является оксид цинка. Этот катализатор характеризуется низким перепадом давления.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения используют реакторы с изотермически работающими слоями катализатора. Только один слой может быть необходим в соответствии с этим вариантом осуществления изобретения.

Уникальным свойством вышеуказанного нового катализатора ВТС заявителя является то, что он может работать при любом отношении пар/углерод, что обеспечивает возможность достижения оптимальной эффективности установки при производстве аммиака. Состав катализатора основан на цинке и оксиде алюминия, в частности, на оксиде цинка и цинк-алюминиевой шпинели, которая известна для использования в катализе реакции сдвига водяного газа (СВГ). Неожиданно было обнаружено, что этот катализатор ВТС также может применяться в реакторах СТС и НТС. Поскольку в составе отсутствует железо, предотвращается образование нежелательных карбидов

железа, которые снижают активность катализатора обычных катализаторов ВТС на основе железа.

Еще одним важным преимуществом такого состава катализатора ВТС является полное отсутствие хрома, в частности, опасного шестивалентного хрома, который может образовываться во всех катализаторах ВТС на основе железа. Таким образом, исключается серьезный риск для безопасности персонала установки, а также для окружающей среды.

## Формула изобретения

1. Способ получения синтез-газа для производства аммиака из углеводородсодержащего сырья, включающий следующие этапы:

- паровой риформинг сырья с получением синтез-газа, содержащего водород ( $H_2$ ), монооксид углерода ( $CO$ ) и диоксид углерода ( $CO_2$ ), и

- обработку полученного синтез-газа, включая реакцию сдвига  $CO$  и последующее удаление  $CO_2$ ,

**отличающийся тем, что**

реакция сдвига синтез-газа включает два этапа сдвига, и

на обоих этапах сдвига используют стабильные катализаторы на основе оксида цинка и цинк-алюминиевой шпинели,

в результате чего образование опасных побочных продуктов предотвращается или, по меньшей мере, снижается до приемлемого низкого уровня.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что оба этапа сдвига представляют собой этапы высокотемпературного сдвига (ВТС).

3. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что два этапа сдвига представляют собой этап высокотемпературного сдвига (ВТС) и этап низкотемпературного сдвига (НТС).

4. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что два этапа сдвига представляют собой этап высокотемпературного сдвига (ВТС) и этап среднетемпературного сдвига (СТС).

5. Способ по пп. 3 и 4, **отличающийся тем**, что на этапе среднетемпературного сдвига (СТС) и на этапе низкотемпературного сдвига (НТС) используют катализатор на основе меди.

6. Способ по п. 5, **отличающийся тем**, что носитель для катализатора на основе меди представляет собой оксид цинка.

7. Способ по п. 1 или 2, **отличающийся тем**, что два реактора сдвига объединяют в единый реактор, в котором обеспечивается соответствующее межслойное охлаждение.

8. Способ по п. 1 или 2, **отличающийся тем**, что два реактора сдвига объединяют в единый изотермический реактор.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что любые опасные побочные продукты удаляют на этапе далее по ходу процесса, предпочтительно путем водной промывки, при которой вода имеет комнатную температуру или охлаждена, при необходимости.