

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039203**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.12.16

(21) Номер заявки
201891907

(22) Дата подачи заявки
2017.02.06

(51) Int. Cl. **C01C 1/04** (2006.01)
C01B 3/02 (2006.01)
C01B 3/16 (2006.01)
C10K 3/04 (2006.01)
C01B 3/48 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01)
B01J 23/86 (2006.01)
B01J 23/70 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)

(54) СПОСОБ РЕКОНСТРУКЦИИ АММИАЧНОГО ЗАВОДА

(31) **1603298.9**

(32) **2016.02.25**

(33) **GB**

(43) **2019.02.28**

(86) **PCT/GB2017/050288**

(87) **WO 2017/144850 2017.08.31**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ДЖОНСОН МЭТТИ ПАБЛИК
ЛИМИТЕД КОМПАНИ (GB)**

(72) Изобретатель:
**Пэч Джон Дэвид, Парк Колин
Уилльям (GB)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) EP-A1-2404869
XUE E. ET AL.: "Water-gas shift conversion using a feed with low steam to carbon monoxide ratio and containing sulphur", CATALYSIS TODAY, AMSTERDAM, NL, vol. 30, 1 January 1996 (1996-01-01), p. 107-118, XP002198478, DOI: 10.1016/0920-5861(95)00323-1, p. 107, 112-113
AMEL BOUDJEMAA ET AL.: "In situ DRIFTS studies of high-temperature water-gas shift reaction on

chromium-free iron oxide catalysts", COMPTES RENDUS - CHIMIE., vol. 14, no. 6, 1 June 2011 (2011-06-01), p. 534-538, XP055362816, FR, ISSN: 1631-0748, DOI: 10.1016/j.crci.2010.11.007, table 1

US-A1-2011172086

GUNUGUNURI K REDDY ET AL.: "Sulfur tolerant metal doped Fe/Ce catalysts for high temperature WGS reaction at low steam to CO ratios XPS and Mossbauer spectroscopic study", JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 282, no. 2, 14 June 2011 (2011-06-14), p. 258-269, XP028276956, ISSN: 0021-9517, DOI: 10.1016/J.JCAT.2011.06.016 [retrieved on 2011-06-29], p. 259-260

FIGUEIREDO R.T. ET AL.: "Influence of the preparation methods and redox properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for the water gas shift reaction", JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 318, no. 1-2, 1 March 2010 (2010-03-01), p. 15-20, XP026855401, ISSN: 1381-1169 [retrieved on 2009-11-06], the whole document

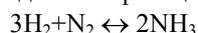
BANACH BOGNA ET AL.: "Effect of potassium addition on a long term performance of Co-ZnO-Al₂O₃ catalysts in the low-temperature steam reforming of ethanol: Co-precipitation vs citrate method of catalysts synthesis", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, vol. 505, 2015, p. 173-182, XP029296778, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/J.APCATA.2015.08.003, abstract
WO-A1-2014019610

(57) Описан способ реконструкции установки получения аммиака, где упомянутая установка получения аммиака имеет передний край, содержащий один или несколько конверторов, питаемых углеводородным сырьем при некоторой скорости подачи углеводородного сырья, и реактор высокотемпературной конверсии, питаемый реформированным газом, полученным из упомянутого одного или нескольких конверторов, и содержащий неподвижный слой железосодержащего катализатора конверсии водяного газа, где упомянутый передний край работает при первом отношении пар/углерод и первом перепаде давления, где упомянутый способ содержит этапы (i) замены железосодержащего катализатора конверсии водяного газа на катализатор конверсии водяного газа при низком паре с образованием модифицированного переднего края, (ii) работы модифицированного переднего края при втором отношении пар/углерод и втором перепаде давления, где второе отношение пар/углерод по меньшей мере на 0,2 меньше первого отношения пар/углерод, а второй перепад давления меньше, чем первый перепад давления, и (iii) увеличения скорости подачи углеводородного сырья в упомянутые один или несколько конверторов.

B1**039203****039203****B1**

Настоящее изобретение касается способа реконструкции способа высокотемпературной конверсии. В частности, оно касается способа реконструкции способа высокотемпературной конверсии на аммиачном заводе.

Обычно аммиак получают с помощью способа Габера-Боша, в котором водород и азот реагируют при высоком давлении. Общая стехиометрия для этой реакции следующая:



Обычно водород получают путем паровой конверсии углеводородного сырья, такого как природный газ, в способе, известном как первичная конверсия, с получением потока, содержащего непрореагировавший углеводород, водород, диоксид углерода и монооксид углерода. Азот может обеспечиваться из ряда источников, но часто обеспечивается путем вторичной конверсии продукта первичной конверсии воздухом с получением исходного синтез-газа. Затем применяют каталитическую конверсию водяного газа, обычно в две стадии, включая стадию высокотемпературной конверсии на слое железосодержащего катализатора с превращением, по меньшей мере, части монооксида углерода в диоксид углерода и образованием дополнительного водорода. Затем диоксид углерода удаляют, например, путем поглощения. Оставшийся поток часто подвергают каталитическому метанированию, превращая остаточные количества монооксида углерода и диоксида углерода в метан. Затем поток из метанатора, который будет состоять главным образом из водорода и азота со следовыми количествами метана, сжимают и подают в реактор синтеза аммиака, в котором водород реагирует с азотом, образуя аммиак.

Минимальное отношение пара к углероду в аммиачном заводе определяют, принимая во внимание ряд факторов, включая эффективность химического превращения, образование углерода в установке первичной конверсии и в особенности необходимость предотвращения избыточного восстановления катализатора высокотемпературной конверсии, которое может приводить к нежелательному образованию углеводородов в синтез-газе. Многие заводы также страдают от перепада давления, так как перепад давления на заводах ограничивает общую производительность. Это означает, что снижение перепада внутреннего давления может давать увеличение производительности завода. Уменьшение отношения пара к углероду снижает поток сквозь установку и следовательно снижает перепад давления.

EP 2590893 A1 раскрывает способ получения аммиачного синтез-газа из углеводородсодержащего сырья с этапами первичной конверсии, вторичной конверсии потоком окислителя и дальнейшей обработки синтез-газа, включая конверсию, удаление диоксида углерода и метанирование, в котором синтез-газ, поставляемый путем вторичной конверсии, подвергают среднетемпературной конверсии (СТК) на катализаторе медь/оксид цинка/оксид алюминия при температуре от 200 до 350°C, а первичную конверсию выполняют при отношении пара к углероду меньше 2 путем установки выше по ходу реактора предварительной конверсии. Раскрывается соответствующий способ реконструкции аммиачного завода, где существующий реактор высокотемпературной конверсии (ВТК) модифицируют для работы при умеренной температуре или заменяют новым СТК реактором и реактор предварительной конверсии устанавливают выше по ходу от реактора первичной конверсии, так что отношение пара к углероду в реакторе первичной конверсии может быть снижено до величины в интервале от 1,5 до 2.

Авторы обнаружили, что альтернативный способ может быть использован для снижения отношения пар/углерод и увеличения производительности без установки реактора предварительной конверсии и СТК реактора.

Соответственно данное изобретение обеспечивает способ реконструкции и работы установки получения аммиака, где упомянутая установка получения аммиака имеет передний край, содержащий один или несколько конверторов, питаемых углеводородным сырьем, и реактор высокотемпературной конверсии, питаемый реформированным газом, полученным из упомянутого одного или нескольких конверторов, содержащий неподвижный слой железосодержащего катализатора конверсии водяного газа, где упомянутый передний край работает при первом отношении пар/углерод и первом перепаде давления, где упомянутый способ содержит этапы (i) замены железосодержащего катализатора конверсии водяного газа на катализатор конверсии водяного газа при низком давлении с образованием модифицированного переднего края, (ii) работы модифицированного переднего края при втором отношении пар/углерод и втором перепаде давления, где второе отношение пар/углерод по меньшей мере на 0,2 меньше первого отношения пар/углерод, а второй перепад давления меньше, чем первый перепад давления, и затем (iii) увеличения скорости подачи углеводородного сырья в упомянутые один или несколько конверторов.

Снижение перепада давления на переднем крае, вызванное заменой катализатора в реакторе конверсии водяного газа и подстройкой отношения пар/углерод, позволяет оператору аммиачного способа увеличить поток углеводородного сырья в один или несколько конверторов и тем самым получать больше аммиака. Таким образом, термин "реконструкция" в настоящей заявке означает способ увеличения производства аммиака на существующей установке получения аммиака.

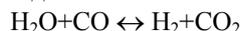
Стадия генерации синтез-газа может быть основана на паровой конверсии углеводородного сырья, такого как природный газ, нефть или отходящий газ нефтепереработки. Это может достигаться путем первичной конверсии углеводородного сырья паром в заполненных катализатором трубах с внешним обогревом в паровом конвертере, нагреваемом пламенем или газом, и, возможно, путем вторичной кон-

версии газовой смеси первичной конверсии при ее частичном сжигании посредством кислородсодержащего газа и последующем пропускании частично сгоревшей газовой смеси сквозь слой катализатора паровой конверсии. Кислородсодержащий газ может представлять собой воздух, кислород или обогащенный кислородом воздух. Катализатор первичной конверсии обычно содержит никель в количестве в интервале 1-30 мас.%, нанесенный на сформированные тугоплавкие оксиды, такие как альфа-оксид алюминия или алюминаты магния или кальция. Альтернативно могут быть использованы структурированные катализаторы, в которых катализатор с никелем или благородным металлом обеспечен в виде нанесенного поверхностного слоя на металлической или керамической структуре, или катализаторы могут быть обеспечены в множестве контейнеров, расположенных в трубах. Реакции паровой конверсии происходят в трубах на катализаторе паровой конверсии при температурах выше 350°C, и обычно текучая среда, выходящая из труб, имеет температуру в интервале 650-950°C. Теплообменная среда, текущая вокруг труб, может иметь температуру в интервале 900-1300°C. Давление может быть в интервале 10-80 бар абс. Во вторичном конвертере газ из первичной конверсии, который может содержать дополнительную порцию углеводородного сырья, частично сгорает в горелке, установленной возле вершины конвертера. Частично сгоревший, конвертированный газ затем адиабатически проходит сквозь слой катализатора паровой конверсии, расположенный под горелкой, приводя состав газа к равновесию. Теплота для эндотермической реакции паровой конверсии подается посредством горячего, частично сгоревшего, конвертированного газа. Когда частично сгоревший, конвертированный газ контактирует с катализатором паровой конверсии, он охлаждается эндотермической реакцией паровой конверсии до температур в интервале 900-1100°C. Слой катализатора паровой конверсии во вторичном конвертере обычно содержит никель в количестве в интервале 1-30 мас.%, нанесенный на сформированные тугоплавкие оксиды, но могут быть использованы слои, где самый верхний слой катализатора содержит благородный металл, такой как платина или родий, на носителе оксид циркония. Такой аппарат для паровой конверсии и катализаторы коммерчески доступны.

Альтернативно паровая конверсия может достигаться путем пропускания смеси углеводорода и пара через адиабатический предварительный конвертер, содержащий слой катализатора паровой конверсии, и затем путем пропускания предварительно конвертированной газовой смеси в автотермический конвертер, который работает таким же образом, как вторичный конвертер, производя газовый поток, содержащий водород, оксиды углерода и пар. Азот также будет присутствовать в газовом потоке, когда автотермический конвертер питают воздухом или обогащенным кислородом воздухом. В адиабатической предварительной конверсии смесь углеводорода и пара поступает при входной температуре в интервале 300-620°C на неподвижный слой гранулированного никельсодержащего катализатора предварительной конверсии. Такие катализаторы обычно содержат ≥ 40 мас.% никеля (в расчете на NiO) и могут быть приготовлены соосаждением никельсодержащего материала с оксидом алюминия и промотирующими соединениями, такими как оксид кремния и оксид магния. Давление также может быть в интервале 10-80 бар абс.

В предпочтительном способе передний край установки получения аммиака содержит паровой конвертер с пламенным обогревом и, возможно, вторичный конвертер. Следовательно стадия генерации синтез-газа предпочтительно содержит первичную конверсию углеводородного сырья, в частности природного газа, паром в паровом конвертере с пламенным обогревом с получением газового потока, содержащего водород, монооксид углерода, диоксид углерода и пар, и, возможно, стадию вторичной конверсии, в которой газ первичной конверсии, возможно, с дополнительной порцией углеводорода, дополнительно конвертируют во вторичном конвертере, используя воздух, обогащенный воздух или кислород. Воздух является предпочтительным.

Передний край установки получения аммиака дополнительно содержит реактор высокотемпературной конверсии, содержащий неподвижный слой железосодержащего катализатора конверсии водяного газа. Поток конвертированного газа, который обычно содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода и пар, а потенциально также метан и азот, подвергают, возможно, после подстройки температуры одной или нескольким стадиям каталитической конверсии водяного газа путем пропускания газовой смеси при повышенной температуре и давлении над катализатором конверсии водяного газа. Если присутствует недостаточно пара, пар можно добавлять в газовую смесь перед тем, как ее подвергают конверсии водяного газа. Реакцию конверсии водяного газа можно записать следующим образом:



Реакцию можно проводить в одну или несколько стадий, включая этап высокотемпературной конверсии, выполняемый в реакторе высокотемпературной конверсии, содержащем катализатор высокотемпературной конверсии. Для катализаторов высокотемпературной конверсии входная температура в реактор предпочтительно находится в интервале 280-500°C, более предпочтительно 300-450°C и наиболее предпочтительно 310-380°C, так что производительность катализатора за продолжительный период является максимальной. Конверсию предпочтительно выполняют адиабатически без охлаждения слоя катализатора, хотя, если желательнее, некоторое охлаждение можно применять, например, путем пропуска охлаждающей воды под давлением сквозь трубы, расположенные в слое катализатора. Выходная

температура из конвертера предпочтительно $\leq 600^{\circ}\text{C}$, более предпочтительно $\leq 550^{\circ}\text{C}$, чтобы максимизировать срок службы и производительность катализатора. Возможно, поток конвертированного газа из реактора высокотемпературной конверсии может охлаждаться и подвергаться одной или нескольким дополнительным стадиям конверсии водяного газа, выбранным из среднетемпературной конверсии и/или низкотемпературной конверсии. Катализаторы среднетемпературной конверсии и низкотемпературной конверсии обычно представляют собой композиции меди-оксида цинка-оксида алюминия. Для катализаторов среднетемпературной конверсии входная температура может быть в интервале $190-300^{\circ}\text{C}$, а для катализаторов низкотемпературной конверсии входная температура может быть $185-270^{\circ}\text{C}$. Скорость потока синтез-газа, содержащего пар, может быть такой, что часовая объемная скорость газа (ЧОСГ) через один или несколько слоев катализатора конверсии водяного газа в реакторах составляет $\geq 6000 \text{ ч}^{-1}$. Стадия конверсии может происходить при давлении в интервале 1-100 бар абс., более предпочтительно 15-50 бар абс.

В настоящем изобретении железосодержащий катализатор высокотемпературной конверсии водяного газа в реакторе высокотемпературной конверсии заменяют катализатором высокотемпературной конверсии водяного газа при низком паре и отношение пар/углерод в переднем крае регулируют от первого более высокого отношения пар/углерод до второго более низкого отношения пар/углерод. Второе отношение пар/углерод по меньшей мере на 0,2 меньше, чем первое отношение пар/углерод, и может быть по меньшей мере на 0,3 или 0,4 меньше, чем первое отношение пар/углерод. Данное регулирование может быть сделано путем снижения скорости потока пара в способе перед одним или несколькими паровыми конвертерами. Первое отношение пар/углерод может быть $\geq 1,5$, но более типично ≥ 2 , например 2,5 или 3,5. Путем регулирования отношения пар/углерод отношение пара к сухому газу на входе в реактор высокотемпературной конверсии может быть уменьшено до $\leq 0,45:1$, предпочтительно $\leq 0,42:1$.

Кроме того, перепад давления по переднему краю снижается путем уменьшения доли пара. Перепад давления по переднему краю может рассматриваться как перепад давления между точкой, в которой добавляют пар, и точкой, в которой, ниже по ходу от конверсии водяного газа, конвертированный газ охлаждают, чтобы конденсировать непрореагировавший пар в виде воды. Первый перепад давления по переднему краю может быть ≥ 5 бар ман., например в интервале от 5 до 20 бар ман., обычно 10-20 бар ман. Второй перепад давления меньше, чем первый перепад давления, предпочтительно по меньшей мере на 1 бар ман. меньше, чем первый перепад давления.

Способ настоящего изобретения включает в себя, после снижения перепада давления по переднему краю путем замены катализатора высокотемпературной конверсии и снижения отношения пар/углерод, увеличение скорости подачи углеводородного сырья в упомянутые один или несколько конвертеров. Увеличение скорости подачи углеводородного сырья увеличивает перепад давления по переднему краю в направлении первого перепада давления по переднему краю способа. Перепад давления по переднему краю после увеличения скорости потока углеводорода может быть в интервале 90-100% от первого перепада давления по переднему краю.

Замененный железосодержащий катализатор конверсии водяного газа может быть обычным магнитным катализатором, промотированным оксидом хрома. Такие катализаторы обычно существуют в форме цилиндрических гранул.

Катализатор конверсии водяного газа при низком паре может быть улучшенным железосодержащим катализатором высокотемпературной конверсии или свободным от железа катализатором высокотемпературной конверсии.

Улучшенный железосодержащий катализатор конверсии водяного газа имеет свойства, которые позволяют ему работать при меньших отношениях пар/углерод, чем замененный катализатор. Таким образом, улучшенный железосодержащий катализатор высокотемпературной конверсии может иметь высокую площадь геометрической поверхности (ПП) и/или может содержать один или несколько промотированных конверсии. Улучшенный железосодержащий катализатор высокотемпературной конверсии может быть изготовлен путем осаждения соединений железа и других металлов (которые разлагаются в оксиды при нагреве) из раствора солей железа и металлов путем добавления подходящего щелочного реагента, например гидроксида или карбоната натрия. Полученный осадок затем промывают, сушат и предпочтительно прокалывают. Площадь поверхности по БЭТ, определяемая путем физической адсорбции азота, предпочтительно находится в интервале $20-40 \text{ м}^2/\text{г}$, предпочтительно $20-34 \text{ м}^2/\text{г}$, более предпочтительно $20-30 \text{ м}^2/\text{г}$. Высушенный или прокаленный предшественник катализатора обычно имеет содержание оксида железа (в расчете на Fe_2O_3) от 60 до 95 мас.%. Если присутствует оксид хрома, атомное отношение железа к хрому в предшественнике может быть в интервале от 6 до 20, предпочтительно от 8 до 12. Высушенный или прокаленный материал может таблетироваться с образованием гранул предшественника катализатора. Гранулы могут быть цилиндрическими длиной в интервале 3-10 мм и диаметром в интервале 5-15 мм, предпочтительно 5-10 мм.

Площадь геометрической поверхности гранул катализатора конверсии водяного газа при низком паре предпочтительно больше, чем у замененного катализатора. Площадь геометрической поверхности не следует увеличивать, используя гранулы меньшего диаметра или длины, чем у замененного катализа-

тора, так как это увеличивает перепад давления по реактору конверсии водяного газа, что нежелательно. Площадь геометрической поверхности предпочтительно увеличивают путем обеспечения катализатора двумя, тремя или большим числом выступов или выемок по окружности гранулы. Особенно предпочтительной формой является цилиндрическая гранула, имеющая длину C и диаметр D , у которой поверхность цилиндрической гранулы имеет две или больше выемок вдоль ее длины, причем упомянутый цилиндр имеет выпуклые концы с длинами A и B , такие, что $(A+B+C)/D$ находится в интервале от 0,25 до 1,25, а $(A+B)/C$ находится в интервале от 0,03 до 0,3. Предпочтительно $(A+B+C)/D$ находится в интервале от 0,50 до 1,00, более предпочтительно от 0,55 до 0,70, наиболее предпочтительно от 0,55 до 0,66. Предпочтительно $(A+B)/C$ находится в интервале от 0,05 до 0,25, более предпочтительно от 0,1 до 0,25. Гранула может иметь от 3 до 12, предпочтительно от 3 до 7, более предпочтительно от 3 до 5 полукруглых, эллиптических или U-образных выемок, равномерно распределенных по окружности гранулы и распространяющихся аксиально вдоль ее длины. Выемки могут иметь ширину d в интервале от $0,1D$ до $0,4D$, предпочтительно от $0,1D$ до $0,25D$, когда присутствуют 5 выемок, предпочтительно $0,2-0,30D$, когда присутствуют 4 выемки, и предпочтительно $0,25-0,4D$, когда присутствуют 3 выемки, и желательна полная ширина выемки составляет $\leq 35\%$ от окружности гранулы. Предпочтительной формой является цилиндрическая гранула длиной от 4 до 5 мм, диаметром от 8 до 9 мм и имеющая три, четыре или особенно пять равномерно распределенных периферических выемок, распространяющихся аксиально вдоль длины гранулы. Площадь поверхности гранулы катализатора высокотемпературной конверсии при низком паре предпочтительно составляет $\geq 235 \text{ м}^2$. Площадь поверхности катализатора высокотемпературной конверсии при низком паре, выраженная в м^2 на м^3 гранул катализатора, предпочтительно составляет $\geq 520 \text{ м}^2/\text{м}^3$, более предпочтительно $\geq 530 \text{ м}^2/\text{м}^3$, наиболее предпочтительно $\geq 535 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

Железосодержащие катализаторы высокотемпературной конверсии до восстановления желательна содержат оксид меди или оксид марганца в качестве промотора конверсии. Атомное отношение железа к меди или марганцу предпочтительно находится в интервале от 10:1 до 100:1. Предпочтительно улучшенный железосодержащий катализатор высокотемпературной конверсии содержит один или несколько оксидов железа, стабилизированных оксидом хрома и/или оксидом алюминия, и может содержать оксид цинка и одно или несколько соединений меди. Перед применением для реакции конверсии гранулы подвергают восстановительным условиям, в которых оксид железа восстанавливается до магнетита (Fe_3O_4), а присутствующий триоксид хрома восстанавливается до полупрозрачного оксида хрома (Cr_2O_3). Это восстановление часто выполняют в реакторе, в котором нужно выполнять реакцию конверсии. Активность улучшенного железосодержащего катализатора высокотемпературной конверсии может быть значительно увеличена путем введения в частицы предшественника катализатора характеристического отношения по меньшей мере 2 и максимального размера по меньшей мере 5000 \AA (500 нм) и предпочтительно меньше чем 15000 \AA (1500 нм) в гранулы предшественника катализатора. Предпочтительно улучшенный железосодержащий катализатор высокотемпературной конверсии содержит игольчатые частицы оксида железа. Такие композиции катализаторов, содержащих оксиды железа и хрома, описаны в US 5656566. Альтернативно может быть желательна, по меньшей мере, частично заменять оксид хрома в катализаторе на основе железа оксидом алюминия или другим стабилизирующим оксидом. Оксиды цинка и меди также могут желательно присутствовать. Такие катализаторы описаны, например, в EP 2237882.

Альтернативно катализатор высокотемпературной конверсии при низком паре может быть свободным от железа катализатором конверсии водяного газа. Таким образом, катализатор конверсии водяного газа при низком паре может содержать смесь алюминоцинковой шпинели и оксида цинка в комбинации с щелочным металлом, выбранным из группы, состоящей из Na, K, Rb, Cs и их смесей. Такие катализаторы описаны, например, в EP 2141118 и EP 2300359. Альтернативно катализатор высокотемпературной конверсии при низком паре может содержать дотированную металлом композицию оксид цинка/оксид алюминия. Например, подходящий катализатор, содержащий оксиды цинка и алюминия вместе одним или несколькими промоторами, выбранными из Na, K, Rb, Cs, Cu, Ti, Zr, редкоземельных элементов и их смесей. Такие катализаторы описаны, например, в EP 2924002. Безжелезные катализаторы могут быть цилиндрическими гранулами или формами, описанными выше.

В получении аммиака конвертированная газовая смесь, извлеченная из переднего конца, может подвергаться стадии удаления диоксида углерода, метанированию для удаления следов оксидов углерода, возможной подстройке мольного отношения $\text{H}_2:\text{N}_2$ и затем синтезу аммиака.

Может использоваться любое подходящее устройство для удаления диоксида углерода. Устройства для удаления диоксида углерода могут работать путем реакционного поглощения, как устройства, известные как aMDEA™ или Benfield™, которые основаны на применении промывок регенерируемым амином или карбонатом калия, или путем физического поглощения, основанного на использовании метанола, гликоля или другой жидкости при низкой температуре, как устройства Rectisol™, Selexol™. Удаление диоксида углерода может также выполняться путем адсорбции с переключением давления (АПД) с использованием подходящих твердых адсорбентов. Устройство для удаления диоксида углерода может также работать, одновременно удаляя остаточный пар, главным образом путем конденсации вследствие низких рабочих температур. Такое устройство для удаления диоксида углерода и растворителя являются

коммерчески доступными.

На стадии метанирования остаточные монооксид углерода и диоксид углерода в потоке газообразного водорода могут превращаться в метан на катализаторе метанирования в метанаторе. Может быть использована любая подходящая организация для метанатора. Таким образом, метанатор может работать адиабатически или изотермически. Один или несколько метанаторов могут быть использованы. Может применяться катализатор метанирования на основе никеля. Например, в единственной стадии метанирования газ из стадии удаления диоксида углерода может подаваться при входной температуре в интервале 200-400°C на неподвижный слой гранулированного никельсодержащего катализатора метанирования. Такие катализаторы обычно представляют собой гранулированные композиции, содержащие 20-40 мас.% никеля. Такое устройство для метанирования и катализаторы являются коммерчески доступными. Давление для метанирования может быть в интервале 10-80 бар абс.

Полученный синтез-газ, содержащий водород и азот, сжимают в первой и одной или нескольких дополнительных стадиях компрессии до давления синтеза аммиака и пропускают в устройство получения аммиака. Если воздух или обогащенный кислородом воздух используют на этапе генерации синтез-газа, достаточное количество азота может уже присутствовать в потоке газообразного водорода, но если нет, дополнительный азот можно добавлять в синтез-газ, например, из устройства разделения воздуха или газа продувки установки для получения азотной кислоты.

Устройство получения аммиака содержит конвертер аммиака, содержащий катализатор синтеза аммиака. Азот и водород в синтез-газе вместе реагируют на катализаторе, образуя аммиак. Катализаторы синтеза аммиака обычно основываются на железе, но могут применяться другие катализаторы синтеза аммиака. Реактор может работать адиабатически или может работать изотермически. Слои катализатора могут быть с аксиальным и/или радиальным течением, и один или несколько слоев могут быть обеспечены в одном резервуаре конвертера. Конверсия на катализаторе обычно является неполной, и поэтому синтез газа обычно проходит в петлю, содержащую частично прореагировавшую газовую смесь, возвращенную из конвертера аммиака, и полученная смесь подается на катализатор. Смесь синтез-газа, подаваемая в петлю, может иметь отношение водорода к азоту 2,2-3,2. В устройстве получения аммиака смесь водород/азот может проходить над катализатором синтеза аммиака при высоком давлении, например, в интервале 80-350 бар абс., предпочтительно 150-350 бар абс. для крупномасштабных установок и при температуре в интервале 300-540°C, предпочтительно 350-520°C.

Аммиак, полученный в устройстве для получения аммиака, может продаваться и/или частично превращаться в азотную кислоту, нитрат аммония или мочевины. Любой подходящий способ получения азотной кислоты, нитрата аммония или мочевины может быть использован.

Уменьшенный перепад давления на переднем крае может также развертываться в

- а) снижение выпускного давления воздушного компрессора, что позволяет увеличить скорость в узком месте способа - воздушном компрессоре;
- б) снижение требуемого давления подачи углеводорода, что позволяет увеличить скорость в узком месте - компрессоре углеводорода или принудительной подаче природного газа; и
- с) увеличение давления всасывания компрессора синтез-газа, что позволяет увеличить скорость в узком месте способа - компрессоре синтез-газа.

Далее настоящее изобретение будет описано со ссылкой на следующий пример.

Пример.

Крупномасштабный способ получения аммиака моделировали, используя Aspen HYSYS, чтобы выяснить влияние изменений на долю пара. Отдельные операции способа были следующие: очистка, первичная и вторичная паровая конверсия, высокотемпературная и низкотемпературная конверсия, удаление CO₂, метанирование, компрессия и синтез аммиака. Способ, оборудованный обычным железосодержащим катализатором высокотемпературной конверсии, работает при мольном отношении пара к сухому газу 0,48 на входе в установку высокотемпературной конверсии (ВТК). Замена обычного железосодержащего катализатора высокотемпературной конверсии на катализатор конверсии водяного газа при низком паре KATALCO™ 71-6 позволяла снижать отношение пара к сухому газу до 0,40. Соответственно отношение пар/углерод на входе первичного конвертера снижалось от 2,9 до 2,5.

Улучшенный железосодержащий катализатор высокотемпературной конверсии KATALCO™ 71-6, использованный в этом примере, представлял собой соосажденный железохромовый катализатор высокотемпературной конверсии с площадью поверхности по БЭТ в интервале 20-30 м²/г. И замененный обычный железосодержащий катализатор, и катализатор KATALCO™ 71-6 представляли собой цилиндрические гранулы длиной в интервале 4,8-4,9 мм и диаметром в интервале от 8,3 до 8,5 мм.

	Физадсорбция азота	
	Площадь поверхности по БЭТ	
	(м ² г ⁻¹)	
	МИН	МАКС
Katalco™ 71-16	20	30

Уменьшение доли пара дает 6% увеличение производительности для эквивалентного перепада давления по переднему краю установки, где пар/вода и воздух увеличивались на этапе с потоком рабочего газа. Эта увеличенная производительность установки соответствует 4,6% увеличению мольного потока на сжатие синтез-газа и 3,4% увеличению производства аммиака.

Когда производительность сдерживается компрессором синтез-газа, снижение отношения пара к сухому газу увеличивает давление, подаваемое на вход компрессора, уменьшая степень повышения давления и таким образом позволяя увеличение скорости потока. Для обычного компрессора, работающего близко к его оптимальной эффективности при 100% скорости, градиент кривой работы компрессора таков, что снижение степени повышения давления дает 4% увеличение производительности в этом случае (соответствует 1% перепада в степени повышения давления). Это увеличение производительности установки соответствует 2,8% увеличению мольного потока на компрессию синтез-газа и 2% увеличению производства аммиака.

	Сравнительный	Сравнительный	Замененный
	Оригинальный	Замененный	катализатор
	ВТК	ВТК	Увеличенная скорость
	Нет	увеличения	подачи углеводорода

	катализато р	скорости углеводорода	подачи	
	Исходный	Увеличение производительности 0%	Увеличение производител ьности 4%	Увеличение производите льности 6%
Давление Вход 1 стадии компрессии синтез-газа (бар ман.)	32,00	34,20	32,81	32,46
Мольный поток Вход 1 стадии компрессии синтез-газа (кмольч ⁻¹)	12100	11988	12436	12659
Увеличение мольного потока	-	-0,009	0,028	0,046
Массовый поток Вход 1 стадии компрессии синтез-газа (тч ⁻¹)	106,8	107,0	111,2	113,3
Увеличение массового потока	0	0,003	0,042	0,061
Перепад давления (бар)	15,30	13,10	14,49	14,84
Степень сжатия	1,84	1,80	1,83	1,83
Доступное	1,000	1,087	1,043	-

отношение потока компрессора				
------------------------------------	--	--	--	--

	Сравнительный исходный	Увеличение производительности	
		4%	6%
Получение аммиака (тдень ⁻¹)	2206,9	2250,4	2282,8
% от обычного производства	100,0	102,0	103,4

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ увеличения производства аммиака на существующей установке получения аммиака, где упомянутая установка получения аммиака имеет предварительный узел для получения синтез-газа на основе паровой конверсии углеводородного сырья, указанный предварительный узел содержит один или несколько конверторов, питаемых углеводородным сырьем при некоторой скорости подачи углеводородного сырья, и реактор высокотемпературной конверсии, питаемый реформированным газом, полученным из упомянутого одного или нескольких конверторов при входной температуре в интервале 300-450°C, и содержащий неподвижный слой железосодержащего катализатора конверсии водяного газа, где упомянутый предварительный узел работает при первом отношении пар/углерод $\geq 1,5$ и первом перепаде давления ≥ 5 бар ман., где упомянутый способ содержит этапы, где (i) заменяют железосодержащий катализатор конверсии водяного газа на катализатор конверсии водяного газа при низком давлении с образованием модифицированного предварительного узла, причем катализатор конверсии водяного газа при низком давлении выбирают из группы, состоящей из железосодержащего катализатора высокотемпературной конверсии и безжелезного катализатора высокотемпературной конверсии, (ii) осуществляют работу модифицированного предварительного узла при втором отношении пар/углерод и втором перепаде давления, где второе отношение пар/углерод по меньшей мере на 0,2 меньше первого отношения пар/углерод, а второй перепад давления меньше, чем первый перепад давления, и (iii) увеличивают скорость подачи углеводородного сырья в упомянутые один или несколько конверторов, причем указанный железосодержащий катализатор высокотемпературной конверсии представляет собой осажденный железосодержащий катализатор с содержанием оксида железа в расчете на Fe_3O_4 от 60 до 95 мас.%, имеющий площадь поверхности по БЭТ в интервале 20-40 м²/г, а безжелезный катализатор высокотемпературной конверсии содержит цинк-алюминатную шпинель или оксиды цинка и алюминия вместе с одним или несколькими промоторами, выбранными из Na, K, Rb, Cs, Cu, Ti, Zr, редкоземельных элементов и их смесей.

2. Способ по п.1, в котором предварительный узел установки получения аммиака содержит паровой конвертер, нагреваемый пламенем, и, возможно, вторичный конвертер.

3. Способ по п.1 или 2, в котором реактор высокотемпературной конверсии работает при входной температуре в интервале 280-500°C и давлении в интервале 1-100 бар абс.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором второе отношение пар/углерод по меньшей мере на 0,3, предпочтительно по меньшей мере на 0,4, меньше, чем первое отношение пар/углерод.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором отношение пара к сухому газу на входе в реактор высокотемпературной конверсии снижают после замены железосодержащего катализатора конверсии водяного газа до $\leq 0,45:1$, предпочтительно $\leq 0,42:1$.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором второй перепад давления по предварительному узлу по меньшей мере на 1 бар ман. меньше, чем первый перепад давления по предварительному узлу.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором катализатор конверсии водяного газа при низком давлении содержит смесь цинк-алюминатной шпинели и оксида цинка в комбинации с щелочным металлом, вы-

бренным из группы, состоящей из Na, K, Rb, Cs и их смесей.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором перепад давления по предварительному узлу увеличивают путем увеличения скорости подачи углеводородного сырья на этапе (iii) до 90-100% от первого перепада давления по предварительному узлу.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
