



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **124533** (13) **C2**
(51) МПК

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

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2018 09499	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: EP 2590893 B1, 25.03.2015 WO 2014/019610 A1, 06.02.2014 EP 2141118 B1, 07.08.2013 WO 2010/000387 A, 07.01.2010 WO 2005/019099 A1, 03.03.2005 US 2011/170086 A1, 14.07.2011 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), pages 107-118 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), pages 534-538 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), pages 258-269 FIGUEIREDO R T ET AL: "Influence of the preparation methods and redox properties of Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ 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), pages 15-20 BANACH BOGNA ET AL: "Effect of potassium addition on a long term performance of Co-ZnO-Al ₂ O ₃ catalysts in the low-temperature steam reforming of ethanol: Co-precipitation vs citrate method of catalysts synthesis", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, vol. 505, pages 173-182
(22) Дата подання заявки:	06.02.2017	
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	06.10.2021	
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	1603298.9	
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	25.02.2016	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	GB	
(41) Публікація відомостей про заявку:	26.11.2018, Бюл.№ 22	
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	05.10.2021, Бюл.№ 40	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/GB2017/050288, 06.02.2017	
(72) Винахідник(и):	Печ Джон Девід (GB), Парк Колін Уїлльям (GB)	
(73) Володілець (володільці):	ДЖОНСОН МЕТТІ ПАБЛІК ЛІМІТЕД КОМПАНІ, 5th Floor, 25 Farringdon Street, London EC4A 4AB, United Kingdom (GB)	
(74) Представник:	Бреус Наталія Володимирівна, реєстр. №167	

UA 124533 C2

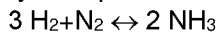
(54) СПОСІБ РЕКОНСТРУКЦІЇ АМІАЧНОГО ЗАВОДУ

(57) Реферат:

Описаний спосіб реконструкції установки одержання аміаку, де згадана установка одержання аміаку має передній край, що містить один або декілька конверторів, що живляться вуглеводневою сировиною при деякій швидкості подачі вуглеводневої сировини, і реактор високотемпературної конверсії, що живиться реформованим газом, одержаним зі згаданого одного або декількох конверторів, і що містить нерухомий шар залізовмісного каталізатора конверсії водяного газу, де згаданий передній край працює при першому відношенні пара/вуглець і першому перепаді тиску, де згаданий спосіб містить етапи (i) заміни залізовмісного каталізатора конверсії водяного газу на каталізатор конверсії водяного газу при низькій парі з утворенням модифікованого переднього краю, (ii) роботи модифікованого переднього краю при другому відношенні пара/вуглець і другому перепаді тиску, де друге відношення пара/вуглець щонайменше на 0,2 менше першого відношення пара/вуглець, а другий перепад тиску менший, ніж перший перепад тиску, і (iii) збільшення швидкості подачі вуглеводневої сировини в згадані один або декілька конверторів.

Даний винахід стосується способу реконструкції способу високотемпературної конверсії. Зокрема, воно стосується способу реконструкції способу високотемпературної конверсії на аміачному заводі.

Звичайно аміак одержують за допомогою способу Габера-Боша, у якому водень і азот реагують при високому тиску. Загальна стехіометрія для цієї реакції наступна:



Звичайно водень одержують шляхом парової конверсії вуглеводневої сировини, такої як природний газ, у способі, відомому як первинна конверсія, одержуючи потік, що містить вуглеводень, що не прореагував, водень, діоксид вуглецю і монооксид вуглецю. Азот може забезпечуватися з ряду джерел, але часто забезпечується шляхом вторинної конверсії продукту первинної конверсії повітрям з одержанням вихідного синтез-газу. Потім застосовують каталітичну конверсію водяного газу, звичайно у дві стадії, включаючи стадію високотемпературної конверсії на шарі залізовмісного каталізатора з перетворенням щонайменше частини монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю і утворенням додаткового водню. Потім діоксид вуглецю видаляють, наприклад, шляхом поглинання. Потік, що залишився, часто піддають каталітичному метануванню, перетворюючи залишкові кількості монооксиду вуглецю і діоксиду вуглецю в метан. Потім потік з метанатора, що буде складатися, головним чином, з водню і азоту зі слідовими кількостями метану, стискають і подають у реактор синтезу аміаку, у якому водень реагує з азотом, утворюючи аміак.

Мінімальне відношення пари до вуглецю в аміачному заводі визначають, беручи до уваги ряд факторів, включаючи ефективність хімічного перетворення, утворення вуглецю в установці первинної конверсії і, особливо, необхідність запобігання надлишкового відновлення каталізатора високотемпературної конверсії, що може приводити до небажаного утворення вуглеводнів у синтез-газі. Багато заводів також стримуються перепадом тиску, тому що перепад тиску на заводах обмежує загальну продуктивність. Це означає, що зниження перепаду внутрішнього тиску може давати збільшення продуктивності заводу. Зменшення відношення пари до вуглецю знижує потік крізь установку і, отже, знижує перепад тиску.

EP2590893(A1) розкриває спосіб одержання аміачного синтез-газу з вуглеводневмісної сировини з етапами первинної конверсії, вторинної конверсії потоком окиснювача і подальшої обробки синтез-газу, включаючи конверсію, видалення діоксиду вуглецю і метанування, у якому синтез-газ, що поставляється шляхом вторинної конверсії, піддають середньотемпературній конверсії (СТК) на каталізаторі мідь/оксид цинку/оксид алюмінію при температурі від 200 до 350 °C, а первинну конверсію виконують при відношенні пари до вуглецю менше 2 шляхом установки вище за ходом реактора попередньої конверсії. Розкривається відповідний спосіб реконструкції аміачного заводу, де існуючий реактор високотемпературної конверсії (ВТК) модифікують для роботи при помірній температурі або заміняють новим СТК реактором, і реактор попередньої конверсії встановлюють вище за ходом від реактора первинної конверсії, так що відношення пари до вуглецю в реакторі первинної конверсії може бути знижене до величини в інтервалі від 1,5 до 2.

Автори виявили, що альтернативний спосіб може бути використаний для зниження відношення пара/вуглець і збільшення продуктивності без установки реактора попередньої конверсії і СТК реактора.

Відповідно, даний винахід забезпечує спосіб реконструкції і роботи установки одержання аміаку, де згадана установка одержання аміаку має передній край, що містить один або декілька конверторів, що живляться вуглеводневою сировиною, і реактор високотемпературної конверсії, що живиться реформованим газом, одержаним зі згаданого одного або декількох конверторів, що містить нерухомий шар залізовмісного каталізатора конверсії водяного газу, де згаданий передній край працює при першому відношенні пара/вуглець і першому перепаді тиску, де згаданий спосіб містить етапи (i) заміни залізовмісного каталізатора конверсії водяного газу на каталізатор конверсії водяного газу при низькій парі з утворенням модифікованого переднього краю, (ii) роботи модифікованого переднього краю при другому відношенні пара/вуглець і другому перепаді тиску, де друге відношення пара/вуглець щонайменше на 0,2 менше першого відношення пара/вуглець, а другий перепад тиску менший, ніж перший перепад тиску, і потім (iii) збільшення швидкості подачі вуглеводневої сировини в згадані один або декілька конверторів.

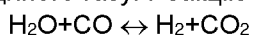
Зниження перепаду тиску на передньому краї, викликане заміною каталізатора в реакторі конверсії водяного газу і підстроюванням відношення пара/вуглець, дозволяє операторові аміачного способу збільшити потік вуглеводневої сировини в один або декілька конверторів і, тим самим, одержувати більше аміаку. Таким чином, термін "реконструкція" у даній заявці означає спосіб збільшення виробництва аміаку на існуючій установці одержання аміаку.

Стадія генерації синтез-газу може бути основана на паровій конверсії вуглеводневої сировини, такої як природний газ, нафта або відхідний газ нафтопереробки. Це може досягатися шляхом первинної конверсії вуглеводневої сировини паром у заповнених каталізатором трубах із зовнішнім обігрівом у паровому конвертері, що нагрівається полум'ям або газом, і, можливо, шляхом вторинної конверсії газової суміші первинної конверсії при її частковому спалюванні за допомогою кисеньвмісного газу і наступному пропусканні частково згорілої газової суміші крізь шар каталізатора парової конверсії. Кисеньвмісний газ може являти собою повітря, кисень або збагачене киснем повітря. Каталізатор первинної конверсії звичайно містить нікель у кількості в інтервалі 1-30 мас. %, нанесений на сформовані тугоплавкі оксиди, такі як альфа-оксид алюмінію або алюмінати магнію або кальцію. Альтернативно, можуть бути використані структуровані каталізатори, у яких каталізатор з нікелем або благородним металом забезпечений у вигляді нанесеного поверхневого шару на металевій або керамічній структурі, або каталізатори можуть бути забезпечені в множині контейнерів, розташованих у трубах. Реакції парової конверсії відбуваються в трубах на каталізаторі парової конверсії при температурах вище 350 °С, і звичайно текуче середовище, що виходить із труб, має температуру в інтервалі 650-950 °С. Теплообмінне середовище, що тече навколо труб, може мати температуру в інтервалі 900-1300 °С. Тиск може бути в інтервалі 10-80 бар абс. У вторинному конвертері газ із первинної конверсії, що може містити додаткову порцію вуглеводневої сировини, частково згоряє в пальнику, установленому біля вершини конвертера. Частково згорілий, конвертований газ потім адіабатично проходить крізь шар каталізатора парової конверсії, розташований під пальником, приводячи склад газу до рівноваги. Теплота для ендотермічної реакції парової конверсії подається за допомогою гарячого, частково згорілого, конвертованого газу. Коли частково згорілий, конвертований газ контактує з каталізатором парової конверсії, він охолоджується ендотермічною реакцією парової конверсії до температур в інтервалі 900-1100 °С. Шар каталізатора парової конверсії у вторинному конвертері звичайно містить нікель у кількості в інтервалі 1-30 мас. %, нанесений на сформовані тугоплавкі оксиди, але можуть бути використані шари, де самий верхній шар каталізатора містить благородний метал, такий як платина або родій, на носії оксид цирконію. Такий апарат для парової конверсії і каталізатори комерційно доступні.

Альтернативно, парова конверсія може досягатися шляхом пропускання суміші вуглеводню і пари через адіабатичний попередній конвертер, що містить шар каталізатора парової конверсії, і потім шляхом пропускання попередньо конвертованої газової суміші в автотермічний конвертер, що працює в такий же спосіб, як вторинний конвертер, виробляючи газовий потік, що містить водень, оксиди вуглецю і пару. Азот також буде присутній у газовому потоці, коли автотермічний конвертер живлять повітрям або збагаченим киснем повітрям. В адіабатичній попередній конверсії суміш вуглеводню і пари надходить при вхідній температурі в інтервалі 300-620 °С на нерухомий шар гранульованого нікельвмісного каталізатора попередньої конверсії. Такі каталізатори звичайно містять ≥ 40 мас. % нікелю (розраховуючи на NiO) і можуть бути приготовлені співосадженням нікельвмісного матеріалу з оксидом алюмінію і промотуючими сполуками, такими як оксид кремнію і оксид магнію. Знову, тиск може бути в інтервалі 10-80 бар абс.

У переважному способі передній край установки одержання аміаку містить паровий конвертер з полум'яним обігрівом і, можливо, вторинний конвертер. Отже, стадія генерації синтез-газу переважно містить первинну конверсію вуглеводневої сировини, зокрема природного газу, парою у паровому конвертері з полум'яним обігрівом з одержанням газового потоку, що містить водень, моноксид вуглецю, діоксид вуглецю і пару, і можливо стадію вторинної конверсії, у якій газ первинної конверсії, можливо з додатковою порцією вуглеводню, додатково конвертують у вторинному конвертері, використовуючи повітря, збагачене повітря або кисень. Повітря є переважним.

Передній край установки одержання аміаку додатково містить реактор високотемпературної конверсії, що містить нерухомий шар залізовмісного каталізатора конверсії водяного газу. Потік конвертованого газу, що звичайно містить водень, моноксид вуглецю, діоксид вуглецю і пару, і потенційно також метан і азот, піддають, можливо після підстроювання температури, одній або декільком стадіям каталітичної конверсії водяного газу шляхом пропускання газової суміші при підвищеній температурі і тиску над каталізатором конверсії водяного газу. Якщо є присутньою недостатньо пари, пару можна додавати в газову суміш перед тим, як її піддають конверсії водяного газу. Реакцію конверсії водяного газу можна записати в такий спосіб:



Реакцію можна проводити в одну або декілька стадій, включаючи етап високотемпературної конверсії, виконуваний у реакторі високотемпературної конверсії, що містить каталізатор

високотемпературної конверсії. Для каталізаторів високотемпературної конверсії вхідна температура в реактор переважно знаходиться в інтервалі 280-500 °С, більш переважно 300-450 °С і найбільш переважно 310-380 °С, так що продуктивність каталізатора за тривалий період є максимальною. Конверсію переважно виконують адіабатично без охолодження шару каталізатора, хоча, якщо бажано, деяке охолодження можна застосовувати, наприклад, шляхом пропускання охолодної води під тиском крізь труби, розташовані в шарі каталізатора. Вихідна температура з конвертера переважно 600 °С, більш переважно 550 °С, щоб максимізувати термін служби і продуктивність каталізатора. Можливо, потік конвертованого газу з реактора високотемпературної конверсії може охолоджуватися і піддаватися одній або декільком додатковим стадіям конверсії водяного газу, вибраним зі середньотемпературної конверсії і/або низькотемпературної конверсії. Каталізатори середньотемпературної конверсії і низькотемпературної конверсії звичайно являють собою композиції міді-оксиду цинку-оксиду алюмінію. Для каталізаторів середньотемпературної конверсії вхідна температура може бути в інтервалі 190-300 °С, а для каталізаторів низькотемпературної конверсії вхідна температура може бути 185-270 °С. Швидкість потоку синтез-газу, що містить пару, може бути такою, що годинна об'ємна швидкість газу (ГОШГ) через один або декілька шарів каталізатора конверсії водяного газу в реакторах становить ≥ 6000 годин⁻¹. Стадія конверсії може відбуватися при тиску в інтервалі 1-100 бар абс., більш переважно 15-50 бар абс.

У даному винаході залізовмісний каталізатор високотемпературної конверсії водяного газу в реакторі високотемпературної конверсії заміняють каталізатором високотемпературної конверсії водяного газу при низькій парі, і відношення пара/вуглець у передньому краї регулюють від першого, більш високого відношення пара/вуглець до другого, більш низького відношення пара/вуглець. Друге відношення пара/вуглець щонайменше на 0,2 менше, ніж перше відношення пара/вуглець і може бути щонайменше на 0,3 або 0,4 менше, ніж перше відношення пара/вуглець. Дане регулювання може бути зроблене шляхом зниження швидкості потоку пари в спосіб перед одним або декількома паровими конвертерами. Перше відношення пара/вуглець може бути $\geq 1,5$, але більш типово ≥ 2 , наприклад 2,5 або 3,5. Шляхом регулювання відношення пара/вуглець відношення пари до сухого газу на вході в реактор високотемпературної конверсії може бути зменшене до $\leq 0,45:1$, переважно $\leq 0,42:1$.

Крім того, перепад тиску по передньому краю знижується шляхом зменшення частки пари. Перепад тиску по передньому краю може розглядатися як перепад тиску між точкою, у якій додають пару, і точкою, у якій, нижче за ходом від конверсії водяного газу, конвертований газ охолоджують, щоб конденсувати пару, що не прореагувала, у вигляді води. Перший перепад тиску по передньому краю може бути ≤ 5 бар ман., наприклад в інтервалі від 5 до 20 бар ман., звичайно 10-20 бар ман. Другий перепад тиску менший, ніж перший перепад тиску, переважно щонайменше на 1 бар ман. менший, ніж перший перепад тиску.

Спосіб даного винаходу включає у себе, після зниження перепаду тиску по передньому краю шляхом заміни каталізатора високотемпературної конверсії і зниження відношення пара/вуглець, збільшення швидкості подачі вуглеводневої сировини в згадані один або декілька конвертерів. Збільшення швидкості подачі вуглеводневої сировини збільшує перепад тиску по передньому краю в напрямку першого перепаду тиску по передньому краю способом. Перепад тиску по передньому краю після збільшення швидкості потоку вуглеводню може бути в інтервалі 90-100 % від першого перепаду тиску по передньому краю.

Замінений залізовмісний каталізатор конверсії водяного газу може бути звичайним магнетитним каталізатором, промотованим оксидом хрому. Такі каталізатори звичайно існують у формі циліндричних гранул.

Каталізатор конверсії водяного газу при низькій парі може бути поліпшеним залізовмісним каталізатором високотемпературної конверсії або вільним від заліза каталізатором високотемпературної конверсії.

Поліпшений залізовмісний каталізатор конверсії водяного газу має властивості, які дозволяють йому працювати при менших відношеннях пара/вуглець, ніж замінений каталізатор. Таким чином, поліпшений залізовмісний каталізатор високотемпературної конверсії може мати високу площу геометричної поверхні (ПГП) і/або може містити один або декілька промоторів конверсії. Поліпшений залізовмісний каталізатор високотемпературної конверсії може бути виготовлений шляхом осадження сполук заліза і інших металів (які розкладаються в оксиди при нагріванні) з розчину солей заліза і металів шляхом додавання підходящого лужного реагенту, наприклад гідроксиду або карбонату натрію. Одержаний осад потім промивають, сушать і переважно прожарюють. Площа поверхні за БЕТ, що визначається шляхом фізичної адсорбції азоту, переважно знаходиться в інтервалі 20-40 м²/г, переважно 20-34 м²/г, більш переважно 20-30 м²/м. Висушений або прожарений попередник каталізатора звичайно має зміст оксиду заліза

(розраховуючи на Fe_2O_3) від 60 до 95 мас. %. Якщо є присутнім оксид хрому, атомне відношення заліза до хрому в попереднику може бути в інтервалі від 6 до 20, переважно від 8 до 12. Висушений або прожарений матеріал може таблетуватися з утворенням гранул попередника каталізатора. Гранули можуть бути циліндричними довжиною в інтервалі 3-10 мм і діаметром в інтервалі 5-15 мм, переважно 5 мм - 10 мм.

Площа геометричної поверхні гранул каталізатора конверсії водяного газу при низькій парі переважно більша, ніж у заміненого каталізатора. Площу геометричної поверхні не слід збільшувати, використовуючи гранули меншого діаметра або довжини, ніж у заміненого каталізатора, тому що це збільшує перепад тиску по реактору конверсії водяного газу, що небажано. Площу геометричної поверхні переважно збільшують шляхом забезпечення каталізатора двома, трьома або більшим числом виступів або виїмок по окружності гранули. Особливо переважною формою є циліндрична гранула, що має довжину C і діаметр D , у якій поверхня циліндричної гранули має дві або більше виїмки уздовж її довжини, причому згаданий циліндр має опуклі кінці з довжинами A і B , такі, що $(A+B+C)/D$ знаходиться в інтервалі від 0,25 до 1,25, а $(A+B)/C$ знаходиться в інтервалі від 0,03 до 0,3. Переважно, $(A+B+C)/D$ знаходиться в інтервалі від 0,50 до 1,00, більш переважно від 0,55 до 0,70, найбільш переважно від 0,55 до 0,66. Переважно, $(A+B)/C$ знаходиться в інтервалі від 0,05 до 0,25, більш переважно від 0,1 до 0,25. Гранула може мати від 3 до 12, переважно від 3 до 7, більш переважно від 3 до 5 напівкруглих, еліптичних або U-подібних виїмок, які рівномірно розподілені по окружності гранули і поширюються аксіально уздовж її довжини. Виїмки можуть мати ширину d в інтервалі від $0,1D$ до $0,4D$, переважно від $0,1D$ до $0,25D$, коли присутні 5 виїмок, переважно $0,2-0,30D$, коли присутні 4 виїмки, і переважно $0,25-0,4D$ коли присутні 3 виїмки, і бажано повна ширина виїмки становить $\leq 35\%$ від окружності гранули. Переважною формою є циліндрична гранула довжиною від 4 до 5 мм, діаметром від 8 до 9 мм і яка має три, чотири або особливо п'ять рівномірно розподілених периферичних виїмок, що поширюються аксіально уздовж довжини гранули. Площа поверхні гранули каталізатора високотемпературної конверсії при низькій парі переважно становить ≥ 235 мм². Площа поверхні каталізатора високотемпературної конверсії при низькій парі, виражена в м² на кубічний метр гранул каталізатора, переважно становить ≥ 520 м²/м³, більш переважно ≥ 530 м²/м³, найбільш переважно ≥ 535 м²/м³.

Залізовмісні каталізатори високотемпературної конверсії до відновлення бажано містять оксид міді або оксид марганцю як промотор конверсії. Атомне відношення заліза до міді або марганцю переважно знаходиться в інтервалі від 10:1 до 100:1. Переважно, поліпшений залізовмісний каталізатор високотемпературної конверсії містить один або декілька оксидів заліза, стабілізованих оксидом хрому і/або оксидом алюмінію, і може містити оксид цинку і одну або декілька сполук міді. Перед застосуванням для реакції конверсії, гранули піддають відновлювальним умовам, у яких оксид заліза відновлюється до магнетиту (Fe_3O_4), а присутній триоксид хрому відновлюється до полуторного оксиду хрому (Cr_2O_3). Це відновлення часто виконують у реакторі, у якому потрібно виконувати реакцію конверсії. Активність поліпшеного залізовмісного каталізатора високотемпературної конверсії може бути значно збільшена шляхом введення в частинки попередника каталізатора характеристичного відношення щонайменше 2 і максимального розміру щонайменше 5000 Å (500 нм), і переважно менше ніж 15000 Å (1500 нм) у гранули попередника каталізатора. Переважно, поліпшений залізовмісний каталізатор високотемпературної конверсії містить голчасті частинки оксиду заліза. Такі композиції каталізаторів, що містять оксиди заліза і хрому, описані в US5656566. Альтернативно, може бути бажано щонайменше частково замінити оксид хрому в каталізаторі на основі заліза оксидом алюмінію або іншим стабілізуючим оксидом. Оксид цинку і міді також можуть бажано бути присутнім. Такі каталізатори описані, наприклад, в EP2237882.

Альтернативно, каталізатор високотемпературної конверсії при низькій парі може бути вільним від заліза каталізатором конверсії водяного газу. Таким чином, каталізатор конверсії водяного газу при низькій парі може містити суміш алюмоцинкової шпінелі і оксиду цинку в комбінації з лужним металом, вибраним із групи, що складається з Na, K, Rb, Cs та їх сумішей. Такі каталізатори описані, наприклад, в EP2141118 і EP2300359. Альтернативно, каталізатор високотемпературної конверсії при низькій парі може містити доповану металом композицію оксид цинку/оксид алюмінію. Наприклад, підходящий каталізатор, що містить оксиди цинку і алюмінію разом одним або декількома промоторами, вибраними з Na, K, Rb, Cs, Cu, Ti, Zr, реїдкоземельних елементів та їх сумішей. Такі каталізатори описані, наприклад, в EP2924002. Беззалізні каталізатори можуть бути циліндричними гранулами або формами, описаними вище.

В одержанні аміаку конвертована газова суміш, витягнута з переднього кінця, може піддаватися стадії видалення діоксиду вуглецю, метануванню для видалення слідів оксидів вуглецю, можливого підстроюванню мольного відношення $H_2:N_2$ і потім синтезу аміаку.

Може використовуватися будь-який підходящий пристрій для видалення діоксиду вуглецю. Пристрої для видалення діоксиду вуглецю можуть працювати шляхом реакційного поглинання, як пристрої, відомі як aMDEA™ або Benfield™, які основані на застосуванні промивань аміном, що регенерується, або карбонатом калію, або шляхом фізичного поглинання, основаного на використанні метанолу, гліколю або іншої рідини при низькій температурі, як пристрої Rectisol™, Selexol™. Видалення діоксиду вуглецю може також виконуватися шляхом адсорбції з перемиканням тиску (АПТ) з використанням підходящих твердих адсорбентів. Пристрій для видалення діоксиду вуглецю може також працювати, одночасно видаляючи залишкову пару, головним чином шляхом конденсації внаслідок низьких робочих температур. Такий пристрій для видалення діоксиду вуглецю і розчинники є комерційно доступними.

На стадії метанування залишкові монооксид вуглецю і діоксид вуглецю в потоці газоподібного водню можуть перетворюватися в метан на каталізаторі метанування в метанаторі. Може бути використана будь-яка підходяща організація для метанатора. Таким чином, метанатор може працювати адіабатично або ізотермічно. Один або декілька метанаторів можуть бути використані. Може застосовуватися каталізатор метанування на основі нікелю. Наприклад, у єдиній стадії метанування газ зі стадії видалення діоксиду вуглецю може подаватися при вхідній температурі в інтервалі 200-400 °С на нерухомий шар гранульованого нікельвмісного каталізатора метанування. Такі каталізатори звичайно являють собою гранульовані композиції, що містять 20-40 мас. % нікелю. Такий пристрій для метанування і каталізатори є комерційно доступними. Тиск для метанування може бути в інтервалі 10-80 бар абс.

Одержаний синтез-газ, що містить водень і азот, стискають у першій і одній або декількох додаткових стадіях компресії до тиску синтезу аміаку і пропускають у пристрій одержання аміаку. Якщо повітря або збагачене киснем повітря використовують на етапі генерації синтез-газу, достатня кількість азоту може вже бути присутньою у потоці газоподібного водню, але якщо ні, додатковий азот можна додавати в синтез-газ, наприклад, із пристрою поділу повітря або газу продувки установки для одержання азотної кислоти.

Пристрій одержання аміаку містить конвертер аміаку, що містить каталізатор синтезу аміаку. Азот і водень у синтез-газі разом реагують на каталізаторі, утворюючи аміак. Каталізатори синтезу аміаку звичайно основуються на залізі, але можуть застосовуватися інші каталізатори синтезу аміаку. Реактор може працювати адіабатично або може працювати ізотермічно. Шари каталізатора можуть бути з аксіальним і/або радіальним плином, і один або декілька шарів можуть бути забезпечені в одному резервуарі конвертера. Конверсія на каталізаторі звичайно є неповною, і тому синтез газ звичайно проходить у петлю, що містить газову суміш, що частково прореагувала, повернену з конвертера аміаку, і одержана суміш подається на каталізатор. Суміш синтез-газу, що подається в петлю, може мати відношення водню до азоту 2,2-3,2. У пристрої одержання аміаку суміш водень/азот може проходити над каталізатором синтезу аміаку при високому тиску, наприклад, в інтервалі 80-350 бар абс., переважно 150-350 бар абс. для великомасштабних установок і при температурі в інтервалі 300-540 °С, переважно 350-520 °С.

Аміак, одержаний у пристрої для одержання аміаку, може продаватися і/або частково перетворюватися в азотну кислоту, нітрат амонію або сечовину. Будь-який підходящий спосіб одержання азотної кислоти, нітрату амонію або сечовини може бути використаний.

Зменшений перепад тиску на передньому краї може також розгортатися в: а) зниження випускного тиску повітряного компресора, що дозволяє збільшити швидкість у вузькому місці способу - повітряному компресорі; б) зниження необхідного тиску подачі вуглеводню, що дозволяє збільшити швидкість у вузькому місці - компресорі вуглеводню або примусовій подачі природного газу; і с) збільшення тиску всмоктування компресора синтез-газу, що дозволяє збільшити швидкість у вузькому місці способу - компресорі синтез-газу.

Тепер даний винахід буде описаний з посиланням на наступні приклади.

Приклад 1

Великомасштабний спосіб одержання аміаку моделювали, використовуючи Aspen HYSYS, щоб з'ясувати вплив змін на частку пари. Окремі операції способу були наступні: очищення, первинна і вторинна парова конверсія, високотемпературна і низькотемпературна конверсія, видалення CO₂, метанування, компресія і синтез аміаку. Спосіб, обладнаний звичайним залізовмісним каталізатором високотемпературної конверсії, працює при мольному відношенні пари до сухого газу 0,48 на вході в установку високотемпературної конверсії (ВТК). Заміна звичайного залізовмісного каталізатора високотемпературної конверсії на каталізатор конверсії водяного газу при низькій парі KATALCO™ 71-6 дозволяла знижувати відношення пари до сухого газу до 0,40. Відповідно, відношення пара/вуглець на вході первинного конвертера знижувалося від 2,9 до 2,5.

5 Поліпшений залізовмісний каталізатор високотемпературної конверсії KATALCO™ 71-6, використаний у цьому прикладі, являв собою співосаджений залізохромовий каталізатор високотемпературної конверсії із площею поверхні за БЕТ в інтервалі 20-30 м²/г. І замінений звичайний залізовмісний каталізатор, і каталізатор KATALCO™ 71-6 являли собою циліндричні гранули довжиною в інтервалі 4,8-4,9 мм і діаметром в інтервалі від 8,3 до 8,5 мм.

	Фізадсорбція азоту	
	Площа поверхні за БЕТ	
	(м ² г ⁻¹)	
	хв	макс
Katalco™ 71-16	20	30

10 Зменшення частки пари дає 6 % збільшення продуктивності для еквівалентного перепаду тиску по передньому краю установки, де пара/вода і повітря збільшувалися на етапі з потоком робочого газу. Ця збільшена продуктивність установки відповідає 4,6 % збільшенню мольного потоку на стискання синтез-газу і 3,4 % збільшенню виробництва аміаку.

15 Коли продуктивність стримується компресором синтез-газу, зниження відношення пари до сухого газу збільшує тиск, що подається на вхід компресора, зменшуючи ступінь підвищення тиску і, таким чином, дозволяючи збільшення швидкості потоку. Для звичайного компресора, що працює близько до його оптимальної ефективності при 100 % швидкості, градієнт кривої роботи компресора такий, що зниження ступеня підвищення тиску дає 4 % збільшення продуктивності в цьому випадку (відповідає 1 % перепаду в ступені підвищення тиску). Це збільшення продуктивності установки відповідає 2,8 % збільшенню мольного потоку на компресію синтез-газу і 2 % збільшенню виробництва аміаку.

20

	Порівняльний Оригінальний ВТК каталізатор	Порівняльний Замінений ВТК каталізатор Немає збільшення швидкості подачі вуглеводню	Замінений ВТК каталізатор Збільшена швидкість подачі вуглеводню	
			Збільшення продуктивності 4 %	Збільшення продуктивності 6 %
	Вихідний	Збільшення продуктивності 0 %		
Тиск Вхід 1 стадії компресії синтез-газу (бар ман.)	32,00	34,20	32,81	32,46
Мольний потік Вхід 1 стадії компресії синтез-газу (кмольг ⁻¹)	12100	11988	12436	12659
Збільшення мольного потоку	-	-0,009	0,028	0,046
Масовий потік Вхід 1 стадії компресії синтез-газу (тг ⁻¹)	106,8	107,0	111,2	113,3
Збільшення масового потоку	0	0,003	0,042	0,061
Перепад тиску (бар)	15,30	13,10	14,49	14,84
Ступінь стискання	1,84	1,80	1,83	1,83
Доступне відношення потоку компресора	1,000	1,087	1,043	-

	Порівняльний вихідний	Збільшення продуктивності	
		4 %	6 %
Одержання аміаку (тдень ⁻¹)	2206,9	2250,4	2282,8
% від звичайного виробництва	100,0	102,0	103,4

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 5 1. Спосіб реконструкції та роботи установки одержання аміаку, де згадана установка одержання аміаку має передній край, що містить один або більше конверторів, що живляться вуглеводневою сировиною при деякій швидкості подачі вуглеводневої сировини, і реактор високотемпературної конверсії, що живиться реформованим газом, одержаним зі згаданого одного або більше конверторів, і що містить нерухомий шар залізовмісного каталізатора конверсії водяного газу, і працює при вхідній температурі в інтервалі 280-500 °С, де згаданий передній край працює при першому відношенні пара/вуглець і першому перепаді тиску, де згаданий спосіб включає стадії, де (i) замінюють залізовмісний каталізатор конверсії водяного газу на каталізатор конверсії водяного газу при низькій парі, що вибраний з групи, що складається з поліпшеного залізовмісного каталізатора високотемпературної конверсії та беззалізного каталізатора високотемпературної конверсії, з утворенням модифікованого переднього краю, (ii) здійснюють роботу модифікованого переднього краю при другому відношенні пара/вуглець і другому перепаді тиску, де друге відношення пара/вуглець є щонайменше на 0,2 менше, ніж перше відношення пара/вуглець, а другий перепад тиску менший, ніж перший перепад тиску, і (iii) збільшують швидкість подачі вуглеводневої сировини в згадані один або більше конверторів, де поліпшений залізовмісний каталізатор високотемпературної конверсії являє собою осаджений залізовмісний каталізатор з вмістом оксиду заліза, розраховуючи на Fe₂O₃ від 60 до 95 мас. %, що або має площу поверхні за BET в інтервалі 20-40 м²/г, або у формі циліндричних гранул, що мають довжину C і діаметр D, де поверхня циліндричної гранули має дві або більше виїмки, що поширюються уздовж її довжини, де згаданий циліндр має опуклі кінці довжиною A і B, так що (A+B+C)/D знаходиться в інтервалі від 0,25 до 1,25, а (A+B)/C знаходиться в інтервалі від 0,03 до 0,3, або містить один або більше оксидів заліза, стабілізованих оксидом хрому і/або алюмінію, і голчасті частинки оксиду заліза, і який може необов'язково містити оксид цинку і одну або більше сполук міді.
- 20 2. Спосіб за п. 1, де передній край установки одержання аміаку містить паровий конвертер, що нагрівається полум'ям, і необов'язково вторинний конвертер.
- 25 3. Спосіб за п. 1 або 2, де друге відношення пара/вуглець становить щонайменше на 0,3, переважно щонайменше на 0,4 менше, ніж перше відношення пара/вуглець.
- 30 4. Спосіб за будь-яким із пп. 1-3, де відношення пари до сухого газу на вході в реактор високотемпературної конверсії знижують після заміни залізовмісного каталізатора конверсії водяного газу до ≤0,45:1, переважно ≤0,42:1.
- 35 5. Спосіб за будь-яким із пп. 1-4, де другий перепад тиску по передньому краю є щонайменше на 1 бар манометричний меншим, ніж перший перепад тиску по передньому краю.
- 40 6. Спосіб за будь-яким із пп. 1-5, де каталізатор конверсії водяного газу при низькій парі містить цинк-алюмінатну шпінель.
- 45 7. Спосіб за п. 6, де каталізатор конверсії водяного газу при низькій парі містить суміш цинк-алюмінатної шпінелі і оксиду цинку в комбінації з лужним металом, вибраним із групи, що складається з Na, K, Rb, Cs і їхніх сумішей.
8. Спосіб за будь-яким із пп. 1-5, де каталізатор конверсії водяного газу при низькій парі містить оксиди цинку і алюмінію разом з одним або більше промоторами, вибраними з Na, K, Rb, Cs, Cu, Ti, Zr, рідкоземельних елементів і їхніх сумішей.
9. Спосіб за будь-яким із пп. 1-8, де перепад тиску по передньому краю збільшують шляхом збільшення швидкості подачі вуглеводневої сировини на стадії (iii) до 90-100 % від першого перепаду тиску по передньому краю.