

РСТ

ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
Международное бюро



МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ
С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(51) Международная классификация изобретения⁵: C01B 3/02	A1	(11) Номер международной публикации: WO 91/06504 (43) Дата международной публикации: 16 мая 1991 (16.05.91)
(21) Номер международной заявки: PCT/SU90/00196 (22) Дата международной подачи: 31 июля 1990 (31.07.90) (30) Данные о приоритете: 4767286/26 20 декабря 1989 (20.12.89) SU 4754591/23 30 октября 1989 (30.10.89) SU (71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме US): ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ И ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ АЗОТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ПРОДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА [SU/SU]; Москва 109815, ул. Чкалова, д. 50 (SU) [GOSUDARSTVENNY NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY I PROEKTNY INSTITUT AZOTNOI PROMYSHLENNOSTI I PRODUKTOV ORGANICHESKOGO SINTEZA, Moscow (SU)]. (72) Изобретатели; и (75) Изобретатели / Заявители (только для US): СОСНА Михаил Хаймович [SU/SU]; Москва 127018, ул. Октябрьская, д. 35, кв. 129 (SU) [SOSNA, Mikhail Khaimovich, Moscow (SU)]. БАЙЧТОК Юлий Кивович [SU/SU]; Москва 123154, бульвар Генерала		Карбышева, д. 18, корп. 4, кв. 95 (SU) [BAICHTOK, July Kivovich, Moscow (SU)]. ЛОБАНОВСКАЯ Алевтина Леонидовна [SU/SU]; Москва 125167, 1 ул. Восьмое Марта, д. 3, кв. 129 (SU) [LOBANOVSKAYA, Alefina Leonidovna, Moscow (SU)]. ШИЛКИНА Марина Петровна [SU/SU]; Москва 105464, 15 Парковая ул., д. 24, корп. 1, кв. 46 (SU) [SHILKINA, Marina Petrovna, Moscow (SU)]. МОРДКОВИЧ Владимир Зальманович [SU/SU]; Москва 113209, ул. Болотниковская, д. 48, кв. 3 (SU) [MORDKOVICH, Vladimir Zalmanovich, Moscow (SU)]. (74) Агент: ТОРГОВО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ПАЛАТА СССР; Москва 103735, ул. Куйбышева, д. 5/2 (SU) [THE USSR CHAMBER OF COMMERCE AND INDUSTRY, Moscow (SU)]. (81) Указанные государства: DE*, GB, JP, US. Опубликована С отчетом о международном поиске.
(54) Title: METHOD FOR OBTAINING NITROGEN-HYDROGEN GAS MIXTURE FOR PRODUCTION OF AMMONIA (54) Название изобретения: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТОВОДОРОДНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА (57) Abstract A method for obtaining a nitrogen-hydrogen gas mixture for the production of ammonia consisting in two-stage catalytic conversion initial carbons in the presence of water vapour and excess of compressed air to give a nitrogen-hydrogen mixture containing carbon monoxide with subsequent steam conversion of said carbon monoxide to carbon dioxide and hydrogen. The method comprises subsequent separation of the carbon dioxide methanization of the residues of the carbon monoxide, separation of the excess nitrogen from the nitrogen-hydrogen mixture at a pressure close to that of the initial nitrogen-hydrogen mixture and simultaneous extraction of hydrogen at a pressure in the range between a pressure essentially equal to that of the initial nitrogen-hydrogen mixture and that of ammonia synthesis with the desired product being obtained.		

* Впредь до нового объявления, указание «DE» в международных заявках с датой международной подачи до 3 октября 1990г. будет иметь эффект на территории Федеративной Республики Германии, исключая территорию бывшей ГДР.

Способ получения азотводородной газовой смеси для производства аммиака, заключающийся в осуществлении двухступенчатой каталитической конверсии исходных угле-родов в присутствии водяного пара и избытка сжатого воз-духа с получением азотводородной смеси, содержащей оксид углерода, последующей паровой конверсии названного окси-да углерода до диоксида углерода и водорода. Способ вк-лючает последовательное отделение диоксида углерода, метанирование остатков оксида углерода, отделение из-бытка азота из азотводородной смеси при давлении, близ-ком к давлению исходной азотводородной смеси, и одно-временное выделение водорода при давлении, значение которого находится в интервале от давления, существен-ного равного давлению исходной азотводородной смеси до давления синтеза аммиака с получением целевого продукта.

ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ.

AT	Австрия	DK	Дания	MC	Монако
AU	Австралия	ES	Испания	MG	Мадагаскар
BB	Барбадос	FI	Финляндия	ML	Мали
BE	Бельгия	FR	Франция	MR	Мавритания
BF	Буркина Фасо	GA	Габон	MW	Малави
BG	Болгария	GB	Великобритания	NL	Нидерланды
BJ	Бенин	GR	Греция	NO	Норвегия
BR	Бразилия	HU	Венгрия	PL	Польша
CA	Канада	IT	Италия	RO	Румыния
CF	Центральноафриканская Республика	JP	Япония	SD	Судан
CG	Конго	KP	Корейская Народно-Демо-кратическая Республика	SE	Швеция
CH	Швейцария	KR	Корейская Республика	SN	Сенегал
CI	Кот д'Ивуар	LI	Лихтенштейн	SU	Советский Союз
CM	Камерун	LK	Шри Ланка	TD	Чад
DE	Германия	LU	Люксембург	TG	Того
				US	Соединённые Штаты Америки

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТВОДОРОДНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу получения технологических газовых смесей для синтеза аммиака, а точнее изобретение касается способа получения азотводородной газовой смеси для производства аммиака.

Предшествующий уровень техники

В настоящее время известно множество различных способов получения азотводородной смеси, используемой для производства аммиака. Например, согласно способу, описанному в US, A, 3441393, осуществляют подогрев исходной пароуглеводородной смеси теплом продуктов сгорания, проводят первичную паровую конверсию в присутствии катализатора при температуре от 400–540°C до 750–850°C за счет тепла продуктов сгорания, при которой реагирует 70% исходного углеводородного сырья; затем проводят вторичную конверсию, осуществляемую на катализаторе при подаче воздуха, при этом температура продуктов после вторичной конверсии составляет 920–1050°C; затем проводят средне- и низкотемпературную конверсию оксида углерода с образованием диоксида углерода, осуществляемую на катализаторе при температуре 450–190°C, после чего осуществляют очистку конвертированного газа от следов оксида и диоксида углерода с образованием метана.

Полученный при этом синтез-газ имеет соотношение H_2/N_2 близкое к стехиометрии, равное 3.

При осуществлении указанного способа происходит значительный расход углеводородного сырья и энергии, кроме того первичная конверсия осуществляется в жестких режимных условиях.

Известен способ получения синтез-газа для производства аммиака (US, A, 3442613), включающий подогрев пароуглеводородной смеси теплом продуктов сгорания, первичную паровую конверсию, осуществляемую в присутствии катализатора при температуре от 400–540°C до 650–750°C

- 2 -

за счет тепла продуктов сгорания, при которой реагирует до 50% исходного углеводородного сырья; вторичную конверсию, осуществляемую при подаче избыточного количества воздуха, при этом температура продуктов после вторичной конверсии составляет 820-1050°C; средне- и низкотемпературную конверсию оксида углерода с образованием диоксида углерода, осуществляемую на катализаторах при температуре 450-190°C; очистку конвертированного газа от диоксида углерода; очистку конвертированного газа от следов оксида и диоксида углерода с образованием метана, при этом конвертированный газ имеет соотношение H_2/N_2 , равное 2-2,2, что ниже стехиометрического соотношения, необходимого для синтеза аммиака; низкотемпературное разделение конвертированного газа для возможности выделения избыточного азота и инертного метана.

Преимуществом указанного способа получения азотводородной смеси по сравнению со способом, описанным в US, A, 3441393, является сокращение на 30% расхода природного газа, потребляемого на обогрев, более эффективное по сравнению со способом по US, A, 3441393 осуществление первичной паровой конверсии, что позволяет снизить температуру процесса на 100-150°C в сравнении с режимом первичной паровой конверсии, описанным в US, A, 3441393, получение азотводородной смеси для синтеза аммиака, содержащей меньше на 80% инертных газов в виде A_r и CH_4 , что позволяет на 5% снизить затраты на компрессию азотводородной смеси до давления синтеза и сократить капитальные вложения в оборудование для синтеза аммиака.

Однако, при осуществлении этого способа весь получаемый объем конвертированного газа необходимо подвергать разделению, с целью получения стехиометрического состава для синтеза аммиака, что связано со значительными затратами энергии.

Известен способ производства аммиака (US, A, 4298588), включающий подогрев пароуглеводородной смеси теплом продуктов сгорания, первичную паровую конверсию, осуществляемую при давлении до 40 бар в присутствии катализатора

- 3 -

- при температуре от 400-540°C до 650-750°C за счет тепла продуктов сгорания, при которой реагирует до 50% исходного углеводородного сырья; вторичную конверсию, осуществляемую при подаче избыточного количества технологического воздуха, при этом температура продуктов после осуществления вторичной конверсии составляет 920-1050°C;
- 5 средне- и низкотемпературную конверсию оксида углерода с образованием диоксида углерода, осуществляемую на катализаторах при температуре 450-190°C; очистку конвертированного газа от следов оксида и диоксида углерода с образованием метана; компрессию синтез-газа, имеющего соотношение $H_2:N_2$, равное 2-2,2, до давления 80 бар, при котором избыточный азот после конденсации аммиака выводят при низкой температуре и давлении 0,5 атм.
- 10 Преимуществом указанного способа в сравнении со способом, описанным в US, A, 3442613, является меньший объем смеси, разделяемой при низкой температуре, а следовательно и снижение затрат энергии из-за недорекупации холодного и теплого потоков разделяемой смеси.
- 15 Однако осуществление этого способа связано со значительными затратами энергии на сжатие всей исходной азотводородной смеси, что ограничивает давление синтеза до 80 бар; кроме того, имеют место потери энергии на циркуляцию реакционной смеси в процессе синтеза. Описанный
- 20 выше способ позволяет понизить температурный режим процесса конверсии за счет подачи избыточного по сравнению со стехиометрическим количеством технологического воздуха, снизить энергозатраты на получение аммиака.
- 25 Известен способ получения водородсодержащего газа (EP, A, 106076), включающий смешение углеводородного сырья с паром, разделение общего потока на две части, одну из которых подвергают первичной паровой каталитической конверсии и подают на вторичную паровую каталитическую конверсию с воздухом, куда подают и вторую часть исходного
- 30 пароуглеводородного потока. Процесс вторичной конверсии осуществляется с получением конвертированного газа (азотводородной смеси) на выходе, имеющего температуру 920-1050°C, с дальнейшим использованием тепла этого продук-
- 35

- 4 -

- та для косвенного обогрева части общего потока исходной углеводородной смеси на стадии паровой конверсии в целом. Способ включает также средне- и низкотемпературную конверсию оксида углерода, содержащегося в получаемой азотводородной смеси, с образованием диоксида углерода, осуществляемую на катализаторе при температуре 450-190°C; очистку конвертированного газа от следов оксида и диоксида углерода с образованием метана разделение конвертированного газа при низкой температуре (-190°C) с получением азотводородной смеси стехиометрического состава и азотной фракции, имеющей давление 0,5 атм, предназначенной к выбросу; компрессию азотводородной смеси и синтез аммиака. Для подогрева технологического воздуха используется тепло дымовых газов, выходящих из газовой турбины, используемой в качестве привода компрессора технологического воздуха.

- Указанный способ связан со значительным расходом энергии на стадии низкотемпературного разделения при получении азотводородной смеси стехиометрического состава.
- Расход энергии составляет 0,77 Гдж/т NH_3 .

Раскрытие изобретения

- В основу настоящего изобретения положена задача путем изменения условий при осуществлении стадии отделения избытка азота из азотводородной смеси создать способ получения азотводородной газовой смеси для производства аммиака, который позволил бы снизить энергозатраты на осуществление этого способа.

- Указанная задача решается тем, что в способе получения азотводородной газовой смеси для производства аммиака, включающем двухступенчатую каталитическую конверсию углеводородов, осуществляемую в присутствии водяного пара и избытка сжатого воздуха, с получением азотводородной смеси, последующую паровую конверсию содержащегося в полученной смеси оксида углерода до диоксида углерода и водорода, отделение диоксида углерода, метанирование остатков оксида углерода и последующее отделение избытка азота из полученной азотводородной газовой смеси, согласно заявляемому изобретению, отделение из азотводородной смеси избытка

- 5 -

азота осуществляют при давлении, близком к давлению исходной азотводородной смеси, при этом из нее выделяют водород при давлении, значение которого находится в интервале от давления, существенно равного давлению исходной азотводородной смеси, до давления синтеза аммиака.

Общее сокращение расхода энергии по сравнению с известным способом (ЕР, А, 106076) составляет $\sim 0,82 \text{ Гдж/т NH}_3$

В соответствии с заявляемым изобретением, целесообразно осуществлять выделение водорода из азотводородной смеси с помощью интерметаллических соединений, что объясняется наличием в технологической схеме свободного низкопотенциального тепла на уровне от 60 до 80°C, достаточного для максимально возможного выделения водорода.

При наличии в схеме водяного пара, находящегося под давлением, равным или превышающим давление исходной азотводородной смеси, целесообразно, согласно предлагаемому изобретению, выделение водорода из азотводородной смеси осуществлять с помощью диффузионных элементов.

Дальнейшие цели и преимущества заявляемого изобретения станут понятны из последующего подробного описания способа получения азотводородной газовой смеси для производства аммиака, а также подробных примеров осуществления этого способа.

Лучший вариант осуществления изобретения

Заявляемый способ получения азотводородной газовой смеси для производства аммиака основан на отделении из азотводородной смеси избытка азота, осуществляемом при давлении от 5 до 50 бар, и дополнительном выделении водорода, при давлении близком или превышающем давление исходной азотводородной смеси.

Заявляемый способ предназначен для использования в качестве исходного сырья такого углеводородного сырья, как, например, метан, этан, пропан и их смеси, высшие углеводороды, находящиеся при нормальных условиях в газообразном или жидком состоянии.

В соответствии с заявляемым способом указанное углеводородное сырье, предпочтительно сжатое до 10-100 бар, смешивают с водяным паром в количествах, обеспечивающих соотношение равное 2,52.

- 6 -

Образующуюся парогазовую смесь после смешения нагревают до температуры 450°C и подвергают первичной паровой каталитической конверсии путем увеличения температуры реакционного газа до $621-749^{\circ}\text{C}$.

5 Паровая конверсия в этом случае осуществляется в соответствии с эндотермической реакцией при использовании, например, никелевого катализатора. Реакционный газ с температурой $621-749^{\circ}\text{C}$ подвергают вторичной паровой каталитической конверсии, осуществляемой в присутствии воздуха, который имеет температуру не выше 900°C .
10

В результате вторичной каталитической паровоздушной конверсии получают азотводородную смесь, имеющую температуру $980-1010^{\circ}\text{C}$, которую возвращают на стадию первичной конверсии, где она охлаждается до температуры $520-800^{\circ}\text{C}$, отдавая тепло на эндотермическую паровую конверсию метана, протекающую на этой стадии.
15

Полученную азотводородную смесь охлаждают до температуры 360°C и подвергают паровой конверсии содержащегося в смеси оксида углерода до диоксида углерода и водорода.

20 Образовавшийся диоксид углерода отделяют от азотводородной смеси любым известным приемом, например, при помощи абсорбентов. Остаточный оксид углерода (0,5%) подвергают метанированию при температуре $200-400^{\circ}\text{C}$.

Указанные приемы позволяют осуществить очистку азотводородной смеси от диоксида углерода и оксида углерода до содержания их смеси не более 50 ppm.
25

Для получения из образовавшегося продукта азотводородной смеси для производства аммиака, из полученного продукта, находящегося под давлением 5 бар - 90 бар, выделяют избыток азота, при этом, согласно заявляемому изобретению, из этого продукта также выделяют водород при давлении от 5 до 500 бар.
30

В соответствии с заявляемым изобретением выделение водорода осуществляют либо с помощью интерметаллических соединений, например, LaNi_5 , FeTi , FeTiMn , либо диффузией через металлические мембраны, например, через палладийсодержащие мембраны. Оставшуюся после выделения водорода (в количестве до 92 мас.%) обедненную смесь делят
35

- 7 -

на два потока, один из которых выводят из технологической
схемы (с последующим использованием его энергии), а дру-
гой с уменьшенным содержанием азота смешивают с предвари-
тельно выделенным водородом и получают азотводородную
5 газовую смесь для производства аммиака. Разделение азот-
водородной смеси на два потока возможно осуществлять до
отделения из нее избытка водорода, при этом из одного по-
тока выделяют водород и смешивают его с другим разделен-
ным потоком, получая азотводородную газовую смесь для
10 производства аммиака, а оставшийся после выделения водо-
рода поток с избытком азота выводят из технологической
схемы с последующим использованием его энергии.

Вариантом реализации способа является разделение
азотводородной смеси при температуре, не превышающей ми-
15 нус 170°C , на два потока после выделения водорода. При
этом поток, который смешивают с предварительно выделен-
ным водородом с образованием азотводородной газовой смеси
для аммиака, выводят под давлением, близким давлению ис-
ходной азотводородной смеси, а второй поток выводят при
20 пониженном давлении.

Благодаря особенности выделения водорода с помощью
интерметаллических соединений или с помощью диффузионных
металлических мембран существует возможность одновремен-
ной его компрессии до давления синтеза, что обеспечивает
25 экономию механической энергии сжатия.

Вариантность отделения избытка азота с дополнитель-
ным выделением водорода в присутствии интерметаллических
соединений определяется балансом избыточного низкопотен-
циального тепла для его выделения на уровне температур
30 $80-130^{\circ}\text{C}$, имеющегося в технологической схеме, или общим
балансом потоков таких энергоносителей как водяной пар
давлением от 5 до 100 бар.

Для лучшего понимания данного изобретения приводят-
ся следующие примеры его конкретного выполнения.

35 Пример I.

Природный углеводородный газ следующего состава:
 CH_4 - 82,2%; C_2H_6 - 4,47 об.%; C_3H_8 - 1,36 об.%; C_4H_{10} -
- 0,49 об.%; C_5H_{12} - 0,29 об.%; N_2 - 6,98 об.%; Ar - 0,03 об.%;

- 8 -

CO₂ - 0,03 об.%; H₂ - 4,2 об.% под давлением 4,3 МПа смешивают с водяным паром в соотношении пар: углерод равном 2,52:1, нагревают до температуры 450°C и подают на стадию первичной паровой конверсии, из которой выводят реакцию смесь с температурой 727°C и с содержанием CH₄ в сухом конвертированном газе 28,08 об.%. Конвертированный газ после стадии первичной паровой конверсии подают на стадию вторичной паровоздушной конверсии. Сюда же подают нагретую до 800°C паровоздушную смесь с соотношением H₂O/воздух = 0,1.

Температура азотводородной смеси на выходе из стадии вторичной паровоздушной конверсии составляет 1010°C, содержание метана равно 0,33 об.%, а соотношение H₂+CO/N₂ равно 1,85.

После вторичной конверсии азотводородную смесь возвращают на стадию первичной конверсии, где она охлаждается до температуры 580°C, отдавая тепло на эндотермическую паровую конверсию метана, протекающую на этой стадии.

Полученную азотводородную смесь охлаждают до температуры 360°C и подают на паровую конверсию оксида углерода для получения диоксида углерода в количестве 16,88 об.% и водорода в количестве 53,02 об.%.

Выделяют из азотводородной смеси диоксид углерода и оксид углерода до остаточного содержания их в смеси не более 5 ppm.

Из очищенной азотводородной смеси следующего состава: H₂ - 62,95 об.%; N₂ - 35,59 об.%; Ar - 0,42 об.%; CH₄ - 3,04 об.% под давлением 2,99 МПа отделяют водород в количестве 85 об.% в присутствии интерметаллического соединения - LaNi₅. Выделение водорода ведут при давлении 2,95 МПа.

Оставшуюся после выделения водорода обогащенную азотом смесь делят на два потока в соотношении 0,58-0,42, первый из которых смешивают с выделением водородом и получают азотводородную газовую смесь для производства аммиака следующего состава H₂ - 74,22 об.%; N₂ - 24,72 об.%; Ar - 0,29 об.%; CH₄ - 0,7 об.%; со стехиометрическим отношением водорода к азоту, равным 3:1.

- 9 -

Второй поток с избытком азота следующего состава:

N_2 - 76,55 об.%, H_2 - 20,31 об.%, Ar - 0,91 об.%; CH_4 - 2,23 об.%, под давлением 2,87 МПа выводят из технологической схемы, используя его энергию.

5 Пример 2.

Природный углеводородный газ следующего состава:

CH_4 - 82,11 об.%, C_2H_6 - 4,47 об.%, C_3H_8 - 1,36 об.%,
10 C_4H_{10} - 0,48 об.%, C_5H_{12} - 0,24 об.%, CO_2 - 0,03 об.%,
 H_2 - 4,20 об.%; N_2 - 7,07 об.%; Ar - 0,03 об.% под

15 давлением 4,3 МПа смешивают с водяным паром в соотношении пар:углерод, равном 2,52:1, нагревают до температуры 450°C и подают на стадию первичной паровой конверсии, из которой выводят реакционную смесь с температурой 729,1°C. Содержание CH_4 в сухом конвертированном газе
20 составляет 27,80 об.%. Конвертированный газ после стадии первичной паровой конверсии подают на стадию вторичной паровоздушной конверсии. Сюда же подают нагретую до температуры 700°C паровоздушную смесь с соотношением $H_2O/воздух = 0,1$.

25 Температура азотводородной смеси на выходе из вторичной паровоздушной конверсии 1010°C, содержание метана 0,31 об.%, а соотношение $H_2 + CO/N_2 = 1,77$.

После стадии вторичной конверсии азотводородную смесь подают на стадию первичной конверсии, где она
30 охлаждается до температуры 580°C, отдавая тепло на эндотермическую паровую конверсию метана, протекающую на этой стадии.

Полученную азотводородную смесь охлаждают до температуры 360°C и подают на паровую конверсию оксида угле-
35 рода для получения диоксида углерода в количестве 16,8 об.% и водорода в количестве 52,29 об.%.

Выделяют из азотводородной смеси диоксид углерода и оксид углерода до остаточного содержания их в смеси не более 5 ppm.

35 Очищенную азотводородную смесь следующего состава:
 H_2 - 62,02 об.%, N_2 - 36,55 об.%, Ar - 0,44 об.%,
 CH_4 - 0,99 об.% под давлением 2,99 МПа разделяют на два потока в соотношении равном 0,55:0,45. Из второго потока в присутствии $FeTi$ выделяют водород под давлением

- 10 -

12,00 МПа в количестве 85 об.%, который смешивают с первым разделенным потоком азотводородной смеси, получая углеводородную газовую смесь для производства аммиака следующего состава: H_2 - 75,5 об.%; N_2 - 24,55 об.%,
5 Ar - 0,29 об.%, CH_4 - 0,66 об.% со стехиометрическим соотношением водорода к азоту, равным 3:1. Оставшийся после выделения водорода поток с избытком азота следующего состава: N_2 - 77,3 об.%, H_2 - 19,68 об.%, Ar - 0,92 об.%, CH_4 - 2,10 об.% под давлением 2,81 МПа вы-
10 водят из технологической схемы, рекуперировав его энергию.

Пример 3.

Природный углеводородный газ следующего состава:
 CH_4 - 82,36 об.%, C_2H_6 - 4,49 об.%, C_3H_8 - 1,37 об.%,
 C_4H_{10} - 0,49 об.%, C_5H_{12} - 0,24 об.%; H_2 - 4,2 об.%,
15 N_2 - 6,80 об.%, Ar - 0,03 об.%, CO_2 - 0,03 об.% под давлением 4,3 МПа смешивают с водяным паром в соотношении пар:углерод, равном 2,52:1, нагревают до температуры 450°C и подают на стадию первичной паровой конверсии, из которой выводят с температурой 748,7°C. Содержание CH_4 в сухом
20 конвертированном газе составляет 25,04 об.%. Конвертированный газ после стадии первичной паровой конверсии подают на стадию вторичной паровоздушной конверсии. Сюда же подают нагретую до 800°C паровоздушную смесь с соотношением $\text{H}_2\text{O}/\text{воздух} = 0,1$.

25 Температура азотводородной смеси на выходе из вторичной паровоздушной конверсии составляет 1010°C, содержание метана составляет 0,38 об.%.
30

После стадии вторичной конверсии азотводородную смесь подают на стадию первичной конверсии, где она охлаждается до температуры 520°C, отдавая тепло на эндотермическую паровую конверсию метана, протекающую на этой стадии.

Полученную азотводородную смесь охлаждают до температуры 360°C и направляют на паровую конверсию оксида углерода для получения диоксида углерода в количестве
35 16,99 об.% и водорода в количестве 54,39 об.%.

Выделяют из азотводородной смеси диоксид углерода и оксид углерода до остаточного содержания их в смеси не более 5 ppm.

- II -

Из очищенной азотводородной смеси следующего состава H_2 - 64,67 об.%, N_2 - 33,79 об.%, Ar - 0,40 об.%, CH_4 - 1,17 об.% под давлением 2,99 МПа с помощью диффузионных палладийсодержащих мембран в присутствии

5 водяного пара, находящегося под давлением 30 МПа, выделяют водород в количестве 90 об.%, который переходит в пар. Пар конденсируют, используя при этом тепло конденсации в технологическом потоке. Выделенный при этом водород, находящийся под давлением 3,0 МПа, смешивают

10 с одной частью смеси, предварительно разделенной на две части в соотношении 0,6:0,4, которая осталась после выделения водорода и имеет следующий состав: H_2 - 15,47 об.%, N_2 - 80,8 об.%, Ar - 0,96 об.%, CH_4 - 2,72 об.%. При этом получают синтез-газ для производства аммиака следующего состава: H_2 - 74,09 об.%, N_2 - 24,78 об.%,

15 Ar - 0,29 об.%, CH_4 - 0,84 об.% со стехиометрическим соотношением водорода к азоту, равном 3.

Вторую часть разделенной после выделения водорода смеси с избытком азота выводят из технологической схемы, рекуперировав ее энергию.

20

Пример 4.

Углеводородное сырье следующего состава: CH_4 - 82,28 об.%, C_2H_6 - 4,48 об.%, C_3H_8 - 1,36 об.%, C_4H_{10} - 0,49 об.%, C_5H_{12} - 0,24 об.%, Ar - 0,03 об.%,

25 N_2 - 6,89 об.%, H_2 - 4,20 об.% под давлением 4,3 МПа смешивают с водяным паром в соотношение пар:углерод = 25,2:1, нагревают до температуры 450°C и подают на стадию первичной паровой конверсии, из которой выводят реакционную смесь с температурой 725,4°C и с содержанием CH_4

30 в сухом конвертированном газе 28,37 об.%. Конвертированный газ после первичной паровой конверсии подают на стадию вторичной паровоздушной конверсии. Сюда же подают нагретую до 900°C паровоздушную смесь с соотношением $H_2O/воздух=0,1$.

Температура азотводородной смеси на выходе из стадии вторичной паровоздушной конверсии составляет 1010°C, содержание метана равно 0,32 об.%, а соотношение $(H_2+CO)/N_2 = 1,92$.

35

После стадии вторичной конверсии азотводородную смесь подают на стадию первичной конверсии, где она охлаж-

- 12 -

дается до температуры 580°C , отдавая тепло на эндотермическую паровую конверсию метана, протекающую на этой стадии.

5 Полученную азотводородную смесь охлаждают до температуры 360°C и подают на паровую конверсию оксида углерода для получения диоксида углерода в количестве 16,93 об.% и водорода в количестве 53,72 об.%.

10 Выделяют из азотводородной смеси диоксид углерода и оксид углерода до остаточного содержания их в смеси не более 10 ppm.

15 Из очищенной азотводородной смеси следующего состава: H_2 - 63,83 об.%; N_2 - 34,67 об.%, Ar - 0,41 об.%, CH_4 - 1,09 об.% под давлением 2,99 МПа отделяют водород в количестве 90 об.% в присутствии интерметаллического соединения FeTiMn.

Выделение водорода ведут при давлении 30,0 МПа.

20 Из оставшейся после выделения водорода азотводородной смеси следующего состава H_2 - 14,99 об.%, N_2 - 81,49 об.%, Ar - 0,97 об.%, CH_4 - 2,55 об.% при температуре минус 180°C отделяют избыточный азот с примесями H_2 - 1,13 об.%, Ar - 2,51 об.%, CH_4 - 7,18 об.% под давлением 0,7 МПа и выводят из технологической системы, используя его энергию. Технологический азот, находящийся в азотводородной смеси, имеющей состав N_2 - 77,25 об.%,
25 H_2 - 22,61 об.%, Ar - 0,13 об.%, CH - 0,01 об.% смешивают с выделенным водородом, получая при этом азотводородную газовую смесь для производства аммиака следующего состава: H_2 - 74,96 об.%, N_2 - 24,989 об.%, Ar - 0,04 об.%,
30 CH_4 - 0,007 об.% со стехиометрическим соотношением водорода к азоту, равным 3.

Промышленная применимость

Изобретение найдет применение в химической, нефтехимической промышленности.

- 13 -

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

- 5 I. Способ получения азотводородной газовой смеси для производства аммиака, включающий двухступенчатую катали-
5 тическую конверсию углеводородов, осуществляемую в присут-
ствии водяного пара и избытка сжатого воздуха с получе-
нием азотводородной смеси, последующую паровую конвер-
сию, содержащегося в получаемой смеси оксида углерода до
диоксида углерода и водорода, отделение диоксида углеро-
да, метанирование остатков оксидов углерода и последующее
10 отделение избытка азота из полученной азотводородной га-
зовой смеси, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что отделение
из азотводородной смеси избытка азота осуществляют при
давлении, близком к давлению исходной азотводородной сме-
си, при этом из этой смеси водород выделяют при давлении,
15 значение которого находится в интервале от давления, су-
щественно равного давлению исходной азотводородной сме-
си до давления синтеза аммиака.

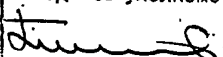
2. Способ по п. I, выделение водорода осуществляют
с помощью интерметаллических соединений.

- 20 3. Способ по п. I, выделение водорода осуществляют
с помощью диффузионных элементов.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/SU 90/00196

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC IPC ⁵ : C 01 B 3/02																	
II. FIELDS SEARCHED Minimum Documentation Searched ⁷ <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 25%; text-align: left; border-bottom: 1px solid black;">Classification System</th> <th style="width: 75%; text-align: left; border-bottom: 1px solid black;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">IPC⁵:</td> <td style="padding: 5px;">C 01 C 1/04, C 01 B 3/02</td> </tr> </table> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁸			Classification System	Classification Symbols	IPC ⁵ :	C 01 C 1/04, C 01 B 3/02											
Classification System	Classification Symbols																
IPC ⁵ :	C 01 C 1/04, C 01 B 3/02																
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; text-align: left; border-bottom: 1px solid black;">Category ¹⁰</th> <th style="width: 70%; text-align: left; border-bottom: 1px solid black;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 20%; text-align: left; border-bottom: 1px solid black;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">US, A, 4725380 (ALWYN PINTO), 16 February 1988</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">DE, A1, 3335087 (DIDIER ENGINEERING GMBH), 11 April 1985</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">SU, A1, 1527155 (Gosudarstvenny nauchno-issledovatel'skiy i proektny institut azotnoi promyshlennosti i produktov organicheskogo sinteza), 7 December 1989</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">2</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">DE, A1, 3206514 (DIDIER ENGINEERING GMBH) 1 September 1983</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1</td> </tr> </table>			Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	A	US, A, 4725380 (ALWYN PINTO), 16 February 1988	1	A	DE, A1, 3335087 (DIDIER ENGINEERING GMBH), 11 April 1985	1	A	SU, A1, 1527155 (Gosudarstvenny nauchno-issledovatel'skiy i proektny institut azotnoi promyshlennosti i produktov organicheskogo sinteza), 7 December 1989	2	A	DE, A1, 3206514 (DIDIER ENGINEERING GMBH) 1 September 1983	1
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³															
A	US, A, 4725380 (ALWYN PINTO), 16 February 1988	1															
A	DE, A1, 3335087 (DIDIER ENGINEERING GMBH), 11 April 1985	1															
A	SU, A1, 1527155 (Gosudarstvenny nauchno-issledovatel'skiy i proektny institut azotnoi promyshlennosti i produktov organicheskogo sinteza), 7 December 1989	2															
A	DE, A1, 3206514 (DIDIER ENGINEERING GMBH) 1 September 1983	1															
¹⁰ Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family																	
IV. CERTIFICATION <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">Date of the Actual Completion of the International Search</td> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">Date of Mailing of this International Search Report</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">28 December 1990 (28.12.90)</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">29 January 1991 (21.01.91)</td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">International Searching Authority</td> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">Signature of Authorized Officer</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">ISA/SU</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;"> </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	28 December 1990 (28.12.90)	29 January 1991 (21.01.91)	International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	ISA/SU								
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report																
28 December 1990 (28.12.90)	29 January 1991 (21.01.91)																
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer																
ISA/SU																	

I. КЛАССИФИКАЦИЯ ОБЪЕКТА ИЗОБРЕТЕНИЯ (если применяются несколько классификационных индексов, укажите все) ⁶		
В соответствии с Международной классификацией изобретений (МКИ) или как в соответствии с национальной классификацией, так и с МКИВ COIB 3/02		
II. ОБЛАСТИ ПОИСКА		
Минимум документации, охваченной поиском ⁷		
Система классификации	Классификационные рубрики	
МКИ⁵	COIC 1/04, COIB 3/02	
Документация, охваченная поиском и не входившая в минимум документации, в той мере, насколько она входит в область поиска ⁸		
III. ДОКУМЕНТЫ, ОТНОСЯЩИЕСЯ К ПРЕДМЕТУ ПОИСКА⁹		
Категория*	Ссылка на документ ¹¹ , с указанием, где необходимо, частей, относящихся к предмету поиска ¹²	Относится к пункту формулы № ¹³
A	US, A, 4725380 (ALWYN PINTO), 16 февраля 1988 (16.02.88)	1
A	DE, A1, 3335087 (DIDIER ENGINEERING GMBH), 11 апреля 1985 (11.04.85)	1
A	SU, A1, 1527155 (ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ И ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ АЗОТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ПРОДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА), 7 декабря 1989 (07.12.89)	2
A	DE, A1 3206514 (DIDIER ENGINEERING GMBH) 01 сентября 1983 (01.09.83)	1
* Особые категории ссылок документов ¹⁰ :		
A* документ, определяющий общий уровень техники, который не имеет наиболее близкого отношения к предмету поиска.		
E* более ранний патентный документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее.		
L* документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылаемого документа, а также в других целях (как указано).		
O* документ, относящийся к устному раскрытию, применению, выставке и т. д.		
P* документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета.		
T* более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или даты приоритета и не порочащий заявку, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение.		
X* документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной и изобретательским уровнем.		
Y* документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; документ в сочетании с одним или несколькими подобными документами порочит изобретательский уровень заявленного изобретения, такое сочетание должно быть очевидно для лица, обладающего познаниями в данной области техники.		
& документ, являющийся членом одного и того же патентного семейства.		
IV. УДОСТОВЕРЕНИЕ ОТЧЕТА		
Дата действительного завершения международного поиска 28 декабря 1990 (28.12.90)	Дата отправки настоящего отчета о международном поиске 31 января 1991 (29.01.91)	
Международный поисковый орган ISA/SU	Подпись уполномоченного лица  Н. Шепелев	