

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. September 2020 (10.09.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/178045 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01B 3/02 (2006.01) C01C 1/04 (2006.01)
C01B 3/48 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/054602

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Februar 2020 (21.02.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2019 202 893.4
04. März 2019 (04.03.2019) DE

(71) Anmelder: **THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG** [DE/DE]; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen

(DE). **THYSSENKRUPP AG** [DE/DE]; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen (DE).

(72) Erfinder: **EL HAWARY, Tarek**; Duisburger Weg 17, 59439 Holzwickede (DE). **HEUN, Reinhard**; Siedlerstr. 28, 58313 Herdecke (DE).

(74) Anwalt: **THYSSENKRUPP INTELLECTUAL PROPERTY GMBH**; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AMMONIA

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AMMONIAK

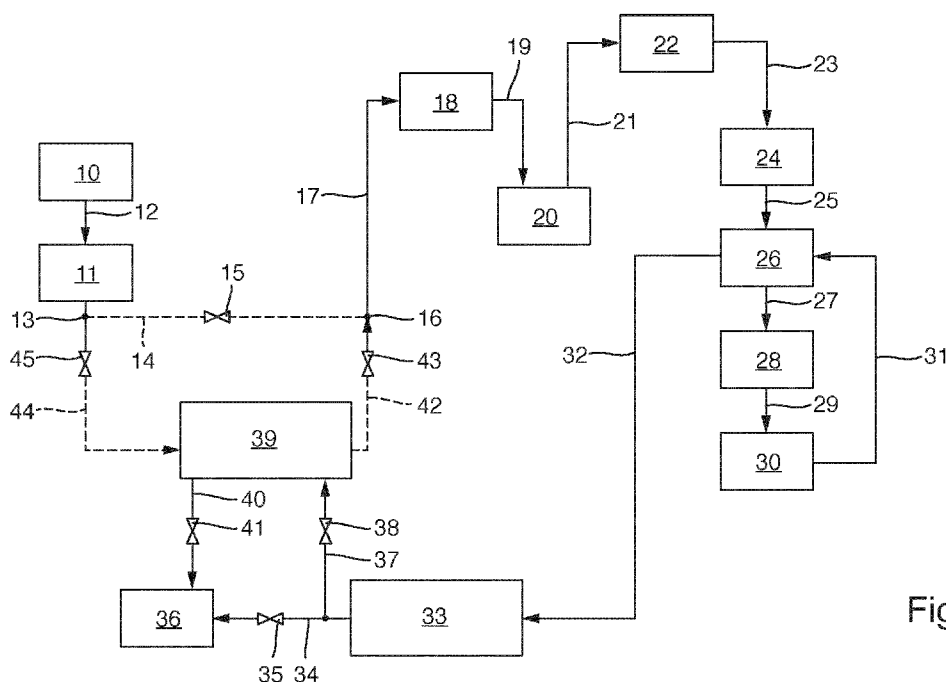


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing ammonia via the catalytic conversion of a nitrogen- and hydrogen-containing synthesis gas mixture, wherein in a start-up phase, when starting the reaction, the ammonia synthesis catalyst is heated in order to generate the required activation energy for the ammonia synthesis reaction, and wherein, according to the invention, a hot process gas is used for this heating, which arises in one of the process steps of the production method prior to the ammonia synthesis reaction (36). In addition, a hot process gas generated in a carbon monoxide conversion (11) of the system or alternatively a hot process gas occurring in a methanation unit (30) of the system can be used. With the invention, a start-up heater can be forgone, given that the required activation energy for the ammonia reaction is provided from available sources within the ammonia process.

OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ammoniak durch katalytische Umsetzung eines Stickstoff und Wasserstoff enthaltenden Synthesegasgemisches, wobei in einer Anfahrphase beim Starten der Reaktion der Ammoniaksynthesekatalysator erwärmt wird, um die erforderliche Aktivierungsenergie für die Ammoniaksynthesereaktion aufzubringen und wobei erfindungsgemäß für dieses Erwärmen ein heißes Prozessgas verwendet wird, welches in einem der der Ammoniaksynthesereaktion (36) vorgeschalteten Prozessschritte des Herstellungsverfahrens anfällt. Dazu kann ein in einer Kohlenmonoxid-Konvertierung (11) der Anlage erzeugtes heißes Prozessgas oder alternativ auch ein in einer Methanisierungseinheit (30) der Anlage entstehendes heißes Prozessgas verwendet werden. Durch die Erfindung kann ein Anfahröfen in der Ammoniaksynthese eingespart werden, da die notwendige Aktivierungsenergie für die Ammoniakreaktion aus vorhandenen Quellen innerhalb des Ammoniakprozesses bereitgestellt wird.

Verfahren zur Herstellung von Ammoniak

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ammoniak durch katalytische Umsetzung eines Stickstoff und Wasserstoff enthaltenden Synthesegasgemisches, wobei in einer Anfahrphase beim Starten der Reaktion der Ammoniaksynthesekatalysator erwärmt wird, um die erforderliche Aktivierungsenergie für die Ammoniaksynthesereaktion aufzubringen, wobei für dieses Erwärmen ein heißes Prozessgas verwendet wird, welches in einem der der Ammoniaksynthesereaktion vorgeschalteten Prozessschritte des Herstellungsverfahrens anfällt.

Ein elementarer Bestandteil im Verfahren der Ammoniakherstellung, basierend auf dem bekannten Haber-Bosch-Verfahren, ist die exotherme Reaktion von Wasserstoff und Stickstoff zu Ammoniak in einem ungefähren Verhältnis von 3 : 1. Dabei kommt üblicherweise ein eisenhaltiger Katalysator zum Einsatz.

Um die exotherme Ammoniakreaktion zu starten und damit den fortlaufenden Betrieb zu gewährleisten zu können, ist zunächst die erforderliche Aktivierungsenergie für die Reaktion bereitzustellen. Dies geschieht üblicherweise durch einen extern beheizten Anfahröfen. Die bereitzustellende Wärme im Anfahröfen wird standardmäßig mittels Verbrennung von Kohlenwasserstoffen bereitgestellt.

Der Betrieb und insbesondere das Starten des Anfahröfens gestalten sich in der Praxis in vielen Fällen als schwierig und sind oft mit Problemen behaftet. Hinzu kommt, dass der Anfahröfen lediglich die Aufgabe des Aufwärmens des Ammoniaksynthesekatalysators erfüllt und danach wieder abgestellt wird. Der Aufwärmvorgang des Ammoniaksynthesekatalysators erstreckt sich dabei über mehrere Stunden. Einen permanenten Nutzungszweck gibt es nicht.

Die US 4,171,343 A beschreibt eine Start-up-Fahrweise bei der Synthese von Ammoniak in einer Anlage, die einen Primärreformer, einen Sekundärreformer, zwei Kohlenmonoxid-Konvertierungseinheiten, eine Einrichtung zur Entfernung von Kohlendioxid, eine Methanisierung sowie einen Ammoniaksynthesekonverter umfasst. Bei diesem bekannten Verfahren werden der Primärreformer und der Sekundärreformer mit Dampf erwärmt und die Einrichtung zur Niedertemperatur-CO-Konvertierung wird mit vorgewärmtem entschwefeltem Kohlenwasserstoffgas erwärmt. In einer sich daran anschließenden Phase wird der Prozess in den Reformern mit vorgewärmtem Kohlenwasserstoffgas und Dampf bzw. Sauerstoff angefahren und das Gas aus den Reformern wird dazu verwendet, die Hochtemperatur-CO-Konvertierung vorzuwärmen. Außerdem wird mit Abgas aus der Niedertemperatur-CO-Konvertierung und einem Anteil Gas aus der Hochtemperatur-CO-Konvertierung die Einrichtung zur Entfernung von Kohlendioxid vorgewärmt. Im Anschluss daran wird ein

Prozessgasstrom aus den beiden Reformern durch beide CO-Konvertierungseinheiten und durch die Einrichtung zur Entfernung von CO₂ hindurch zur Methanisierung geleitet, um diese vorzuwärmen. Schließlich wird der Prozessgasstrom aus der Methanisierung in den vorgewärmten Ammoniaksynthesekonverter eingeleitet. Bei diesem Verfahren erfolgt die Aufwärmung der verschiedenen Anlagenteile in recht umständlicher Weise in mehreren Phasen. Bei dieser bekannten Anlage ist kein gesonderter Wärmetauscher vorgesehen, mittels dessen man die Wärme aus dem Prozessgas aus der Hochtemperatur-CO-Konvertierungseinheit dazu nutzen könnte, direkt das der Ammoniakereinheit zugeführte Synthesegas zu erwärmen, ohne dieses zuvor durch sämtliche anderen Anlagenteile zu leiten. Die Anlagenteile sind hier rein sequentiell hintereinander geschaltet und miteinander verbunden. In der Aufwärmphase wird im Prinzip in jedem Schritt jeweils der sich stromabwärts anschließende Anlagenteil mit einem zuvor in dem stromaufwärts davor liegenden Anlagenteil erzeugten Prozessgas erwärmt.

In der US 2004/0219088 A1 wird eine Mini-Ammoniakanlage beschrieben, die für die in situ Produktion kleiner Mengen an Ammoniak dienen soll. Die Anlage umfasst eine Methanisierung und das aus dieser austretende Prozessgas wird dann mittels eines Kompressors auf den für die Ammoniaksynthese erforderlichen Prozessdruck gebracht. Stromabwärts des Kompressors ist ein elektrischer Gaserhitzer (trim heater) angeordnet, der auch als Vorwärmer (start-up heater) in der Anfahrphase der Anlage verwendet wird. Dieser Vorwärmer befindet sich im Strömungsweg zwischen dem Kompressor und einem ersten Ammoniakkonverter und wird immer von dem aus der Methanisierung ausströmenden Prozessgas durchströmt. Es ist bei dieser bekannten Anlage keine separat durchströmbare Leitungsschleife vorgesehen, die nur in der Anfahrphase durchströmt wird. Ein Wärmetausch mit einem heißen Prozessgas, welches in anderen Anlagenteilen stromaufwärts der Methanisierung anfällt, zum Beispiel nach der CO-Konvertierung, ist hier ebenfalls nicht vorgesehen. Neben dem „trim heater“ ist den Ammoniakkonvertern ein weiterer Wärmetauscher vorgeschaltet, der aber nur einen Wärmetausch mit den heißen Produktgasen vorsieht, die bei der Ammoniakreaktion in den Konvertern entstehen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein verbessertes Verfahren zur Synthese von Ammoniak mit Vorwärmung des Ammoniaksynthesekatalysators mit den Merkmalen der eingangs genannten Gattung zur Verfügung zu stellen, welches es ermöglicht, den Anfahrofen in der Ammoniaksynthese einzusparen und die notwendige Aktivierungsenergie anderweitig aus vorhandenen Quellen innerhalb des Ammoniakprozesses bereitzustellen.

Die Lösung der vorgenannten Aufgabe liefert ein Verfahren der eingangs genannten Art mit den Merkmalen des Anspruchs 1.

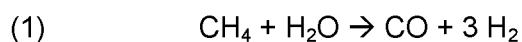
Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass das heiße Prozessgas durch eine nach Art eines Wärmetauschers ausgebildete Einrichtung zur Vorwärmung geleitet wird, die in einen separaten Leitungskreislauf eingebunden ist, welcher im regulären Betrieb der Anlage nicht von dem der Ammoniaksynthesereaktion zugeführten Synthesegas durchströmt wird.

Der generelle Ansatz zur Lösung der vorliegenden Problemstellung ist die Verwendung von heißem Prozessgas aus einem oder mehreren der Ammoniaksynthese vorgeschalteten Prozessschritten. Da für die Bereitstellung der notwendigen Aktivierungsenergie der Ammoniaksynthese eine prozesseitige Temperatur von mindestens etwa 400 °C vorliegen sollte, eignen sich insbesondere zwei Quellen aus den vorherigen Prozessschritten besonders gut, um diese Aufgabe zu erfüllen.

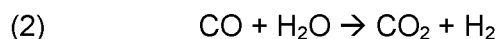
Vorzugsweise umfasst das erfindungsgemäße Verfahren wenigstens eine Dampfreformierung sowie wenigstens eine Kohlenmonoxid-Konvertierung stromabwärts der Dampfreformierung, wobei das in der Kohlenmonoxid-Konvertierung erzeugte heiße Prozessgas stromabwärts von dieser durch die als Wärmetauscher ausgebildete Einrichtung zur Vorwärmung geleitet wird, durch welche im Gegenstrom ein kälterer Gasstrom geleitet und erwärmt wird, welcher zum Aufwärmen des Ammoniaksynthesekatalysators im Ammoniakkonverter dient.

Als erste im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Möglichkeit (Variante 1) kommt die Verwendung des heißen Prozessgases hinter einer Kohlenmonoxid-Konvertierung, insbesondere hinter der Hochtemperatur-Kohlenmonoxid-Konvertierung (HTS) zur Aufwärmung des Ammoniaksynthesekatalysators in Betracht. Die Kohlenmonoxid-Konvertierung ist prozesstechnisch hinter dem Dampfreformierungsschritt angeordnet.

Bei der Dampfreformierung wird im Primärreformer ein Kohlenwasserstoffe enthaltender Einsatzgasstrom (üblicherweise Erdgas) mit Dampf umgesetzt gemäß der nachfolgend aufgeführten Reaktionsgleichung (1):



Die Aufgabe der Kohlenmonoxid-Konvertierung ist es, das im Prozessgas befindliche Kohlenmonoxid (CO) mittels katalytischer Reaktion mit Wasserdampf zu Kohlendioxid und Wasserstoff umzuwandeln, gemäß der nachfolgenden Reaktionsgleichung (2):



Die vorgenannte Reaktion verläuft exotherm.

Eine gegebenenfalls mögliche Abwandlung dieser Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, dass das in der Kohlenmonoxid-Konvertierung erzeugte heiße Prozessgas stromabwärts von dieser aufgeteilt wird und nur ein Teilstrom dieses heißen Prozessgases zur Aufwärmung des Ammoniaksynthesekatalysators im Ammoniakkonverter verwendet wird.

Das die Kohlenmonoxid-Konvertierung verlassende, für die Aufwärmung des Ammoniaksynthesekatalysators verwendete, heiße Prozessgas kann insbesondere eine Temperatur von 400 °C bis 500 °C aufweisen.

Bei der ersten Verfahrensvariante kann somit das Gas vollständig oder auch nur teilweise bei einer Temperatur von beispielsweise zwischen etwa 400 °C und 500 °C durch einen Wärmetauscher geleitet werden, durch welchen auf der anderen Seite das relativ kältere Gas zur Aufwärmung des Ammoniaksynthesekatalysators strömt.

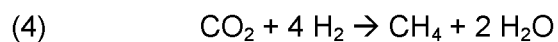
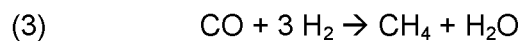
Üblicherweise befindet sich hinter der Hochtemperatur-Kohlenmonoxid-Konvertierung eine Abwärmenutzung, zum Beispiel in Form eines Kesselspeisewasservorwärmers, welcher Wärme aus der exothermen Kohlenmonoxid-Konvertierung gemäß Reaktion (2) durch Vorwärmung von Kesselspeisewasser oder anderen Medien abführt. Dies geschieht, um die Eintrittstemperatur für die nachfolgende Niedertemperatur-Kohlenmonoxid-Konvertierung (LTS) entsprechend auf beispielsweise etwa 200 °C einzustellen. Die Erwärmung des Kesselspeisewassers dient im weiteren Verlauf der Energienutzung zur Erzeugung von Hochdruckdampf mit welchem nach anschließender Überhitzung diverse Antriebsmaschinen in der Ammoniakanlage angetrieben werden. Die, bedingt durch die Vorwärmung des Ammoniaksynthesekatalysators, fehlende Energie zur Kesselspeisewasservorwärmung kann gemäß einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens anderweitig bereitgestellt werden, zum Beispiel durch den Einsatz eines externen Hilfskessels, welcher in den meisten Anwendungsfällen aber ohnehin in einer Ammoniakanlage vorhanden ist.

Für die gängigen Ammoniakproduktionskapazitäten zwischen beispielsweise etwa 1000 und etwa 3300 Tagedonnen bewegt sich die bereitzustellende Energie für die Erwärmung des Ammoniaksynthesekatalysators im Bereich von etwa 7 bis etwa 20 MegaWatt. Bei dieser Variante der Erfindung sind keine nennenswerten Veränderungen in der Prozessführung notwendig.

Gemäß einer zweiten bevorzugten Variante der Erfindung umfasst das Verfahren wenigstens eine Methanisierung und das bei der Methanisierung entstehende heiße Prozessgas wird stromabwärts der Methanisierung ganz oder nur teilweise durch die als Wärmetauscher ausgebildete Einrichtung zur Vorwärmung geleitet, durch welche im Gegenstrom ein kälterer

Gasstrom geleitet und erwärmt wird, welcher zum Aufwärmen des Ammoniaksynthesekatalysators im Ammoniakkonverter dient.

Eine im Rahmen der vorliegenden Erfindung alternative Möglichkeit, um die entsprechende Aktivierungsenergie für den Katalysator in der Ammoniaksynthese bereitzustellen, besteht somit in der Verwendung der exothermen Reaktionsenergie aus der Methanisierung. Die Aufgabe der Methanisierung besteht darin, die für die anschließende Ammoniakreaktion schädlichen Restspuren an Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO₂) aus dem Prozessgas zu entfernen. Dies geschieht durch eine katalytische Reaktion, in welcher die im Prozessgas verbleibenden Anteile an CO und CO₂ mit dem im Prozessgas befindlichen Wasserstoff H₂ entsprechend den nachfolgenden Reaktionsgleichungen (3) und (4) zu Methan reagieren. Diese Reaktion erfolgt exotherm und die hierbei freigesetzte Wärmemenge kann durch die Menge an CO₂ und CO im Prozessgas beeinflusst werden.



Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren weist das für die Aufwärmung des Ammoniaksynthesekatalysators verwendbare, aus der Methanisierung austretende, heiße Prozessgas eine Temperatur von wenigstens 390 °C, vorzugsweise eine Temperatur von wenigstens 400 °C, besonders bevorzugt eine Temperatur von wenigstens 410 °C auf. Dabei kann das aus der Methanisierung austretende heiße Gas in einem Wärmetauscher ganz oder nur teilweise verwendet werden, um das auf der anderen Seite des Wärmetauschers strömende kalte Gas zur Erwärmung des Ammoniaksynthesekatalysators vorzuwärmen. In diesem Fall kann ein Teil der Reaktionswärme aus der Methanisierung für den Anfahrvorgang des Ammoniaksynthesekreislaufes verwendet werden.

Üblicherweise wird nach dem Stand der Technik das aus der Methanisierung austretende Gas mit einer Temperatur von beispielsweise ca. 330 °C in einem Gas-Gas-Wärmetauscher (GGT) dazu verwendet, das in die Methanisierung eintretende Prozessgas auf die erforderliche Aktivierungstemperatur der Methanisierungsreaktion vorzuwärmen. Die erforderliche Aktivierungstemperatur für die Methanisierung beträgt ungefähr 300 °C. Bedingt durch die Aufwärmung des Ammoniaksynthesekatalysators würde dementsprechend für die

Einstellung der Eintrittstemperatur in die Methanisierung weniger Energie zur Verfügung stehen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren weist das in die Methanisierung eintretende Prozessgas eine minimale Temperatur von 300 °C, vorzugsweise eine minimale Temperatur von 320 °C, besonders bevorzugt eine minimale Temperatur von 330 °C auf.

Vorzugsweise wird gemäß einer Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens ein der Methanisierung im Strömungsweg vorgeschalteter Anfahrvorwärmer für die Einstellung der Eintrittstemperatur des Prozessgases in die Methanisierung verwendet. Da auch im normalen Anlagenbetrieb bei frischem Katalysator in der Methanisierung die exotherme Reaktionsenergie aus der Methanisierung üblicherweise nicht ausreicht, um die erforderlichen 300 °C am Eintritt der Methanisierung bereitzustellen, ist bei einer bevorzugten Konzeption der erfindungsgemäßen Anlage dem Methanisierungsreaktor ein Anfahrvorwärmer vorgeschaltet. Der Anfahrvorwärmer stellt die Wärme für die Einstellung der Methanisierungseintrittstemperatur in den meisten Fällen durch die Kondensation von Hochdruckdampf zur Verfügung, der aus der Dampftrommel aus den vorgeschalteten Prozessschritten entnommen werden kann. Diese Methode kann auch dann angewendet werden, wenn ein Teil der Wärme aus der Methanisierungsreaktion für die Vorwärmung des Katalysators in der Ammoniaksynthese verwendet werden soll.

Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das aus der Methanisierung austretende heiße Prozessgas mindestens teilweise durch einen der Methanisierung zugeordneten Gas/Gas-Wärmetauscher geleitet und dazu verwendet, das der Methanisierung zugeführte Prozessgas vorzuwärmen.

Dabei kann weiterhin zusätzlich ein der Methanisierung im Strömungsweg vorgeschalteter Anfahrvorwärmer für die Einstellung der Eintrittstemperatur des Prozessgases in die Methanisierung verwendet werden.

Besonders bevorzugt wird das Prozessgas vor Eintritt in die Methanisierung zunächst durch einen Gas/Gas-Wärmetauscher und danach durch einen Anfahrvorwärmer geleitet.

Die Temperatur am Austritt der Methanisierung beträgt unter normalen Prozessbedingungen beispielsweise etwa 330 °C bis 340 °C und wird beeinflusst durch den Gehalt an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid im Eintrittsgas in die Methanisierung. Unter normalen Prozessbedingungen beträgt der CO-Gehalt des in die Methanisierung eintretenden Eintrittsgases beispielsweise etwa 0,3 Vol.-% und der CO₂-Gehalt beträgt dort beispielsweise etwa 0,05 Vol.-%. Der CO-Gehalt wird im vorgeschalteten (in der Regel mehrstufigen) Schritt der CO-Konvertierung und der CO₂-Gehalt wird im vorgeschalteten Schritt der CO₂-

Reinigung eingestellt. Die in der Methanisierung stattfindenden Reaktionen von CO und CO₂ zu Methan und Wasser gemäß den obigen Reaktionsgleichungen (3) und (4) führen üblicherweise zu den oben erwähnten Austrittstemperaturen aus der Methanisierung von beispielsweise etwa 330 °C bis etwa 340 °C.

Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung umfasst das Verfahren wenigstens einen Verfahrensschritt zur Entfernung von Kohlendioxid (CO₂-Wäsche) aus dem Prozessgas in einer dazu vorgesehenen Einrichtung vor der Einleitung des Prozessgases in den Ammoniakkonverter und stromaufwärts der Methanisierung, wobei ein Teilstrom des Prozessgases direkt der Methanisierung unter Umgehung dieser Einrichtung zur Entfernung von Kohlendioxid zugeführt wird. Da für die Vorwärmung des Ammoniaksynthesekatalysators im Idealfall eine Vorwärmtemperatur von beispielsweise etwa 380 °C vorliegen sollte, ist unter Berücksichtigung einer moderaten Wärmeaustauschfläche im Wärmeüberträger zwischen Methanisierung und Ammoniakkatalysatorvorwärmer eine Austrittstemperatur aus der Methanisierung in der Größenordnung von etwa 400 °C vorteilhaft. Um nun die erforderliche Austrittstemperatur aus der Methanisierung zu erreichen, führt man vorzugsweise einen Teil des Prozessgases (vorzugsweise etwa 5 bis 10 % der molaren Menge) um die CO₂-Wäsche herum, um so den CO₂-Gehalt im Prozessgas vor der Methanisierung künstlich zu erhöhen. Dadurch kann die exotherme Reaktion in der Methanisierung verstärkt und die Austrittstemperatur aus der Methanisierung entsprechend auf die erforderliche Temperatur eingestellt werden.

Bei den hierin beschriebenen alternativen Varianten zur Vorwärmung des Ammoniaksynthesekatalysators ist die Dauer der Vorwärmung des Synthesekatalysators ein relevanter Einflussfaktor. Im kalten Zustand des Ammoniakkonverters zu Beginn der Vorwärmung beträgt die Prozessgastemperatur in der Einrichtung zur Vorwärmung (Start-up-Heater) für den Katalysator der Ammoniaksynthese beispielsweise etwa 50 °C bis etwa 80 °C. Bei einer ungefähren Rate von beispielsweise etwa 80 °C bis etwa 100 °C pro Stunde dauert der Vorgang des Vorwärmens des Ammoniaksynthesekatalysators im Durchschnitt beispielsweise etwa 4 bis etwa 6 Stunden. In diesem Zeitraum ändert sich mit fortlaufender Dauer auch die Anforderung an die Start-up-Heater-Leistung der Ammoniaksynthese. Je wärmer der Katalysator wird, desto weniger Wärme muss durch den Start-up-Heater der Ammoniaksynthese bereitgestellt werden. Diese sich verändernden Anforderungen an den Start-Up-Heater der Ammoniaksynthese können auf unterschiedliche Art und Weise in den in der vorliegenden Anmeldung aufgeführten bevorzugten Prozessalternativen berücksichtigt werden.

Bei der Variante gemäß Figur 1 würde sich als Konsequenz der immer weiter steigenden Eintrittstemperatur des Ammoniaksynthesegases in den Vorwärmer der Ammoniaksynthese

die erforderliche Leistung des Wärmetauschers zwischen der Hochtemperatur-CO-Konvertierung und dem beispielsweise nachgeschalteten Kesselspeisewasservorwärmer immer weiter verringern und damit wieder mehr Wärme für die Kesselspeisewasservorwärmung zur Verfügung stehen. In diesem Fall würde sich mit fortlaufender Dauer die benötigte zusätzliche Wärme von einem gegebenenfalls zu verwendenden Hilfskessel verringern.

Bei der Variante gemäß Figur 2 ist es an dieser Stelle nicht möglich, die um die CO₂-Wäsche herum geleitete Menge an Prozessgas zu minimieren, da der CO₂-Gehalt am Eintritt in die Methanisierung entsprechend hoch gehalten werden muss, um die erforderliche Temperatur von beispielsweise etwa 380 °C für den Ammoniakkonverterkatalysator bereitzustellen. Da sich die Leistung des Vorwärmers der Ammoniaksynthese mit fortlaufender Dauer immer weiter verringert, steigt die Eintrittstemperatur in den Gas-Gas-Tauscher und damit auch die Eintrittstemperatur in den dampfbetriebenen Vorwärmer der Methanisierung. Die Eintrittstemperatur in die Methanisierung sollte dabei vorzugsweise eine Temperatur von etwa 300 °C nicht überschreiten. Im Falle einer Prozessgastemperatur von über 300 °C vor dem Vorwärmer der Methanisierung müsste eine entsprechende Wärmeabnahme im Vorwärmer erfolgen. Dies kann beispielsweise durch die Verdampfung von Kesselspeisewasser geschehen, wobei der dabei generierte Dampf an anderer Stelle im Prozess zu Vorwärmzwecken (beispielsweise im Prozesskondensatorstripper) verwendet werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin eine Anlage zur Herstellung von Ammoniak umfassend wenigstens einen Ammoniakkonverter sowie diesem im Strömungsweg vorgeschaltete Aggregate zur Erzeugung und Aufbereitung eines in den Ammoniakkonverter einzuleitenden Synthesegases umfassend wenigstens eine Reformersektion, wenigstens eine dieser im Strömungsweg nachgeschaltete Kohlenmonoxid-Konvertierung sowie wenigstens eine Einrichtung zur Vorwärmung des Ammoniaksynthesekatalysators in einer Anfahrphase beim Starten der Reaktion, um die erforderliche Aktivierungsenergie für die Ammoniaksynthesereaktion aufzubringen, wobei erfindungsgemäß als Einrichtung zur Vorwärmung des Ammoniaksynthesekatalysators wenigstens eine als Wärmetauscher ausgebildete Einrichtung zur Vorwärmung vorgesehen ist, welche stromabwärts der Kohlenmonoxid-Konvertierung angeordnet ist und einerseits von einem heißen Prozessgas durchströmt wird und welche andererseits eingangsseitig in Wirkverbindung mit wenigstens einer Leitung für einen kälteren Gasstrom von in der Anlage aufbereitetem Synthesegas steht, im Wärmetausch zu dem heißen Prozessgas, und ausgangsseitig über wenigstens eine Leitung mit dem Ammoniakkonverter in Wirkverbindung steht.

Ein wesentliches Element der erfindungsgemäßen Lösung besteht darin, dass die Einrichtung zur Vorwärmung des Ammoniaksynthesekatalysators in einen eigenen separaten Leitungskreislauf eingebunden ist, welcher vorzugsweise über Ventile oder dergleichen absperrenbar ist, so dass man heißes Prozessgas, welches in einem stromaufwärts dieser Einrichtung anfallenden Anlagenteil anfällt, in einer Anfahrphase durch diese Einrichtung leiten kann und das dem Ammoniakkonverter zugeführte Synthesegas in der Anfahrphase zwecks Vorwärmung durch Wärmetausch ebenfalls durch diese Einrichtung geleitet werden kann. Im regulären Betrieb der Anlage kann man hingegen den genannten separaten Leitungskreislauf gegebenenfalls absperren und das in der Anlage erzeugte Synthesegas direkt dem Ammoniaksynthesereaktor zuführen, da eine Vorwärmung nicht mehr erforderlich ist.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, dass man die Einrichtung zur Vorwärmung wahlweise mit unterschiedlichen Anlagenteilen verschalten kann, in denen heiße Prozessgase anfallen, beispielsweise mit einer Kohlenmonoxid-Konvertierung oder mit einer Einrichtung zur Methanisierung. Dies sind Anlagenteile, die in der Regel in einer Ammoniakanlage vorhanden sind und bei denen ausgangsseitig Prozessgase mit gegebenenfalls unterschiedlichen Temperaturen anfallen, so dass die in diesen Prozessgasen gespeicherte Wärmeenergie je nach Bedarf gezielt und variabel für die Vorwärmung des Synthesegases, welches dem Ammoniakkonverter zugeführt wird, genutzt werden kann.

Der vorgenannte separate Leitungskreislauf für die Einrichtung zur Vorwärmung ist vorzugsweise derart in das Leitungssystem der Anlage eingebunden, dass das Synthesegas stromabwärts des Synthesegaskompressors in diesen separaten Leitungskreislauf einströmen kann und nach der Vorwärmung in der Einrichtung dann dem Ammoniaksynthesereaktor zugeführt wird. Dieser separate Leitungskreislauf wird in der Regel nur in der Anfahrphase der Anlage von dem Synthesegas durchströmt, während dieses im regulären Betrieb durch wenigstens eine alternative Leitung vom Synthesegaskompressor direkt zum Ammoniaksynthesereaktor strömen kann.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsvariante der Erfindung ist die Einrichtung zur Vorwärmung stromabwärts einer ersten Kohlenmonoxid-Konvertierung der Anlage angeordnet und wird von einem in der ersten Kohlenmonoxid-Konvertierung erzeugten heißen Prozessgas durchströmt, wobei die Einrichtung zur Vorwärmung stromaufwärts einer zweiten Kohlenmonoxid-Konvertierung der Anlage angeordnet ist. Bei dieser Variante der Ausbildung der Anlage kann die in der ersten Kohlenmonoxid-Konvertierung auftretende Erwärmung des Prozessgases für die Vorwärmung des Synthesegases genutzt werden, bevor dieses in den Ammoniakkonverter gelangt. Die erste Kohlenmonoxid-Konvertierung

kann beispielsweise bei einer vergleichsweise höheren Temperatur arbeiten, während die zweite, stromabwärts von dieser, angeordnete Kohlenmonoxid-Konvertierung vorzugsweise eine Niedertemperatur-CO-Konvertierung ist, in der eine zusätzliche Wassergas-Shift-Reaktion abläuft. Häufig umfassen Anlagen zur Aufbereitung des Synthesegases für eine Ammoniakreaktion zwei solche Kohlenmonoxid-Konvertierungen, die hintereinander geschaltet sind und bei unterschiedlichen Temperaturen arbeiten.

Bei einer Variante der erfindungsgemäßen Anlage ist die Einrichtung zur Vorwärmung stromabwärts einer Methanisierung der Anlage angeordnet und wird von einem in der Methanisierung erzeugten heißen Prozessgas durchströmt. Bei dieser Variante wird somit anstelle des heißen Prozessgasstroms aus der Kohlenmonoxid-Konvertierung die Wärme eines Prozessgasstroms aus der Methanisierung genutzt, welche in der Regel Bestandteil einer Ammoniakanlage ist.

Vorzugsweise umfasst die erfindungsgemäße Anlage weiterhin wenigstens eine Einrichtung zur Entfernung von Kohlendioxid aus dem Prozessgas, welche bevorzugt stromaufwärts der Methanisierung angeordnet ist, wobei weiterhin wenigstens eine Leitung vorgesehen ist, welche von dem Prozessgas unter Umgehung der Einrichtung zur Entfernung von Kohlendioxid durchströmbar ist, bevor das Prozessgas in die Methanisierung gelangt. In der Regel ist bei Ammoniakanlagen eine so genannte CO₂-Wäsche vorhanden, welche die Aufgabe hat, das bei dem vorhergehenden CO-Shift erzeugte CO₂ zumindest weitgehend zu entfernen. Wenn man einen Teil des Prozessgases (vorzugsweise etwa 5 bis 10 % der molaren Menge) um die CO₂-Wäsche herum führt, kann man den CO₂-Gehalt im Prozessgas vor der Methanisierung künstlich erhöhen. Dadurch kann die exotherme Reaktion in der Methanisierung verstärkt und die Austrittstemperatur aus der Methanisierung entsprechend auf die erforderliche Temperatur eingestellt werden.

Vorzugsweise umfasst die erfindungsgemäße Anlage weiterhin eine von der Einrichtung zur Vorwärmung ausgangsseitig zu einem Gas/Gas-Wärmetauscher der Methanisierungseinheit zurück führende Leitung, wobei vorzugsweise weiterhin eine von heißem Prozessgas aus der Methanisierung durchströmte Leitung zu dem Gas/Gas-Wärmetauscher führt. Der der Methanisierung zugeordnete Gas/Gas-Wärmetauscher wird dazu verwendet, das der Methanisierung zugeführte Prozessgas vorzuwärmen. Sofern das in der vorgenannten zurück führenden Leitung strömende Prozessgas nach Durchströmen der Einrichtung zur Vorwärmung noch eine genügend hohe Temperatur aufweist, kann man diese Wärme nutzen, um in dem Gas/Gas-Wärmetauscher das Prozessgas zu erwärmen, welches der Methanisierung zugeführt wird.

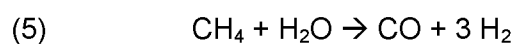
Ausgangsseitig bezüglich des sich bei dem Wärmetausch abkühlenden Prozessgasstroms steht der Gas/Gas-Wärmetauscher vorzugsweise über eine Leitung mit dem Ammoniakkonverter in Wirkverbindung, wobei dem Ammoniakkonverter in der Regel ein Synthesegaskompressor vorgeschaltet ist, um das Prozessgas auf den für die Ammoniakreaktion erforderlichen Druck zu bringen. Anschließend gelangt das temperierte Synthesegas entweder—im regulären Betrieb der Anlage—direkt in den Ammoniakkonverter oder—in der Anfahrphase durchströmt das von dem Gas/Gas-Wärmetauscher kommende Prozessgas zunächst die oben beschriebene Einrichtung zur Vorwärmung und wird dann dem Ammoniakkonverter zugeführt.

Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen näher erläutert. Dabei zeigen:

Figur 1 eine schematisch vereinfachte Darstellung einer beispielhaften, für das erfindungsgemäße Verfahren verwendbaren Anlage gemäß einer ersten möglichen Ausführungsvariante der vorliegenden Erfindung;

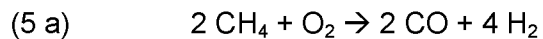
Figur 2 eine schematisch vereinfachte Darstellung einer beispielhaften, für das erfindungsgemäße Verfahren verwendbaren Anlage gemäß einer zweiten möglichen Ausführungsvariante der vorliegenden Erfindung.

Nachfolgend wird zunächst unter Bezugnahme auf die Figur 1 der grundsätzliche Aufbau einer Anlage zur Herstellung von Ammoniak erläutert, bei der erfindungsgemäß eine Vorwärmung des Katalysators für die Ammoniakreaktion mit Hilfe eines heißen Prozessgases aus einem der vorgeschalteten Prozessschritte erfolgt. In Figur 1 sind nur die für das Verständnis der vorliegenden Erfindung wesentlichen Anlagenteile einer Ammoniakanlage dargestellt. Diese umfasst in der Regel eine Reformersektion 10, welche unterschiedliche Reformer umfassen kann, beispielsweise eine Kombination aus einem Primärreformer und einem diesem nachgeschalteten Sekundärreformer. Alternativ kann beispielsweise auch ein autothermer Reformer verwendet werden oder Kombinationen diverser Reformer der genannten Art. Im Falle der Verwendung eines Primärreformers erfolgt in diesem eine Dampfreformierung eines kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzgasstromes, beispielsweise Erdgas, wobei Kohlenmonoxid und Wasserstoff erzeugt werden gemäß der nachfolgend wiedergegebenen Reaktionsgleichung (5):

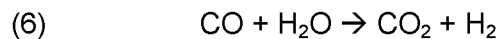


Im Anschluss an diese Reaktion kann bei Verwendung eines Sekundärreformers eine weitere Umsetzung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft

vorgesehen sein, wobei weiterer Wasserstoff erzeugt wird gemäß der nachfolgend wiedergegebenen Reaktionsgleichung (5 a):



Das auf diese Weise in der Reformersektion 10 erzeugte Synthesegas wird dann über die Leitung 12 einer ersten Einrichtung 11 zur Kohlenmonoxid-Konvertierung zugeführt, auch als Wassergas-Shift-Reaktion bezeichnet, deren Aufgabe es ist, das im Prozessgas befindliche Kohlenmonoxid (CO) mittels katalytischer Reaktion mit Wasserdampf zu Kohlendioxid und Wasserstoff umzuwandeln gemäß der nachfolgenden Reaktionsgleichung (6):



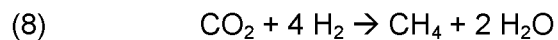
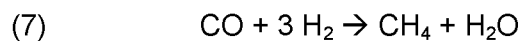
Die vorgenannte Reaktion verläuft exotherm. In vielen Fällen werden zwei aufeinanderfolgende CO-Konvertierungen vorgenommen, wobei die erste Einrichtung, die in der Figur 1 mit dem Bezugszeichen 11 versehen ist, eine Hochtemperatur-Kohlenmonoxid-Konvertierung (auch HTS genannt) sein kann. Das so aufbereitete Prozessgas gelangt dann im regulären Betrieb der Anlage über die von der Abzweigung 13 abzweigende Leitung 14 und das geöffnete Ventil 15 sowie über die Abzweigung 16 in die Leitung 17 zu einem Kesselspeisewasservorwärmer 18, in dem überschüssige Wärme aus der Erhitzung des Prozessgases beispielsweise im Wärmetausch zur Vorwärmung von Kesselspeisewasser verwendet werden kann.

In der Aufwärmphase der Anlage wird hingegen gemäß der Erfindung das die Hochtemperatur-CO-Konvertierung 11 verlassende Synthesegasgemisch an der Abzweigung 13 über das geöffnete Ventil 45 und die Leitung 44 als heißes Prozessgas der Einrichtung 39 zur Vorwärmung zugeführt, welche im Gegenstrom von dem kühleren Synthesegas durchströmt wird, welches dem Ammoniakkonverter 36 zugeführt wird, um dieses Synthesegas in der Anfahrphase und Aufwärmphase der Anlage in der Einrichtung 39 vorzuwärmen. Die Funktion dieser Einrichtung 39 zur Vorwärmung wird weiter unten noch näher erläutert.

Nachfolgend werden zunächst die weiteren Komponenten der in Figur 1 dargestellten Anlage und deren Funktion im regulären Betrieb erläutert. Nach dem Durchströmen des Kesselspeisewasservorwärmers 18 gelangt das Prozessgas über die Leitung 19 in eine zweite CO-Konvertierung, eine so genannte Niedertemperatur-CO-Konvertierung 20, in der bei niedrigerer Temperatur erneut eine Wassergas-Shift-Reaktion gemäß der oben angegebenen Gleichung (2) abläuft. Danach wird das Prozessgas über die Leitung 21 einem weiteren Wärmetauscher 22 zugeführt, in dem eine Wärmerückgewinnung erfolgt. Anschließend wird das Prozessgas über die Leitung 23 einer Einrichtung 24 zugeführt, in der

eine CO₂-Wäsche erfolgt, welche dazu dient, das zuvor bei der Wassergas-Shift-Reaktion entstandene Kohlendioxid zumindest teilweise aus dem Gasgemisch zu entfernen. Über die Leitung 25 gelangt dann das so aufbereitete Prozessgas zunächst in einen Gas/Gas-Wärmetauscher 26, dann über die Leitung 27 in einen Anfahrvorwärmer 28 für die Methanisierung und wird anschließend über die Leitung 29 der Methanisierung 30 zugeführt.

In der Methanisierung werden die im Prozessgas noch enthaltenen Restanteile an Kohlendioxid sowie gegebenenfalls Kohlenmonoxid gemäß den bereits eingangs in der Anmeldung angeführten Reaktionsgleichungen (7) und (8) durch Umwandlung in Methan entfernt.



Da diese Reaktion exotherm erfolgt, kommt es in der Methanisierung 30 zu einer erneuten Erwärmung des Prozessgases und man kann die Wärme des aufgeheizten Prozessgases nutzen für einen Wärmetausch, indem man das Gasgemisch aus der Methanisierung 30 über die Leitung 31 dem Gas/Gas-Wärmetauscher 26 zuführt und somit im Gegenstrom zu dem Prozessgasstrom führt, welcher dem Gas/Gas-Wärmetauscher 26 über die Leitung 25 zugeführt wird und anschließend über die Leitungen 27 und 29 in die Methanisierung 30 gelangt. Nach dem Durchströmen des Gas/Gas-Wärmetauschers 26 strömt das Prozessgas durch die Leitung 32 zu einem Synthesegaskompressor 33, mittels dessen es auf den für die Reaktion vorgesehenen Prozessdruck gebracht wird und kann dann im regulären Betrieb der Anlage über die Leitung 34 und das geöffnete Ventil 35 direkt dem Ammoniakkonverter 36 zugeführt werden, in dem das Stickstoff und Wasserstoff enthaltende Synthesegas zu Ammoniak umgesetzt wird.

In der Anfahrphase der Anlage ist es jedoch erforderlich, das Synthesegas vorzuwärmen, da der Katalysator für die Ammoniakreaktion eine gewisse Mindesttemperatur benötigt. In diesem Fall ist daher das Ventil 35 zunächst geschlossen und das Ventil 38 ist stattdessen geöffnet, so dass das Synthesegas über die Leitung 37 zunächst der Einrichtung zur Vorwärmung 39 zugeführt wird, durch die es im Gegenstrom zu heißem Prozessgas strömt, welches von der Hochtemperatur-CO-Konvertierung 11 kommend über das geöffnete Ventil und die Leitung 44 der Einrichtung zur Vorwärmung 39 zugeführt wird. Auf diese Weise wird in der Anfahrphase das über die Leitung 37 zugeführte komprimierte Synthesegas in der Einrichtung 39 vorgewärmt und kann dann über die Leitung 40 und das geöffnete Ventil 41 dem Ammoniakkonverter 36 zugeführt werden. Für diese Aufwärmung wird der durch die

CO-Konvertierung 11 erwärmte Gasstrom genutzt, das heißt Wärme, die in dem Prozess selbst erzeugt wurde und es ist daher nicht mehr notwendig, eine eigene Brenner-betriebene Heizvorrichtung für die Vorwärmung des dem Ammoniakreaktor 36 zugeführten Synthesegases zu verwenden.

Die Leitung 37, die Einrichtung 39 zur Vorwärmung und die Leitung 40 bilden einen eigenen separaten und absperrbaren Leitungskreislauf, der für von dem Synthesegaskompressor 33 kommendes Prozessgas wahlweise in der Anfahrphase durchströmt werden kann. Im regulären Betrieb der Anlage, wenn keine Vorwärmung des Synthesegases stromaufwärts des Ammoniakreaktors erforderlich ist, kann die Einrichtung zur Vorwärmung 39 umgangen werden, indem das Ventil 45 geschlossen wird und somit das von der Hochtemperatur-CO-Konvertierung 11 kommende Prozessgas über die Abzweigung und das geöffnete Ventil 15 direkt durch die Leitung 14 in die Leitung 17 strömen kann, um dann den zuvor beschriebenen Prozesskreislauf zu durchlaufen. Auch für das kältere Synthesegases nach dem Synthesegaskompressor 33 kann der separate Leitungskreislauf umgangen werden, indem das Ventil 38 geschlossen und das Ventil 35 geöffnet werden, wenn keine Vorwärmung des Synthesegases mehr erforderlich ist.

Nachfolgend wird unter Bezugnahme auf die Figur 2 ein alternatives Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung erläutert. Gleiche Anlagenteile sind in Figur 2 mit den gleichen Bezugszeichen bezeichnet wie in Figur 1 und die bereits dort beschriebenen Anlagenteile und ihre Funktion werden hier nicht noch einmal beschrieben. Vielmehr werden hier nur die Unterschiede zu der zuvor beschriebenen Ausführungsvariante dargelegt. Das von der Hochtemperatur-CO-Konvertierung 11 kommende Prozessgas wird hier direkt der Leitung 17 zugeführt und gelangt damit zu dem Kesselspeisewasservorwärmer 18. Die Einrichtung zur Vorwärmung 39 wird somit bei der Variante von Figur 2 an dieser Stelle der Anlage nicht durchströmt.

Der Anlagenbereich mit dem Kesselspeisewasservorwärmer 18, der Niedertemperatur-CO-Konvertierung 20, dem Wärmetauscher 22 zur Wärmerückgewinnung und der CO₂-Wäsche 24 ist im Prinzip gleich konzipiert wie bei der zuvor anhand von Figur 1 beschriebenen Variante. Jedoch ist abweichend zu dieser eine über ein Ventil 47 absperrbare Leitung 46 vorgesehen, die von der Leitung 23 stromaufwärts der CO₂-Wäsche abzweigt, so dass die CO₂-Wäsche umgangen werden kann und das Prozessgas durch die gestrichelt dargestellte Leitung 46 direkt in die Leitung 25 strömen kann, die zu dem Gas/Gas-Wärmetauscher 26 führt. Die Leitung 25 ist über ein weiteres Ventil 48 absperrrbar. Wenn das Ventil 47 in der Umgehungsleitung 46 geschlossen ist, kann das Prozessgas hingegen über die Leitung 23 direkt der CO₂-Wäsche zugeleitet werden.

Bei geöffnetem Ventil 48 gelangt das Prozessgas in den Gas/Gas-Wärmetauscher 26 und strömt anschließend nach Vorwärmung wie oben beschrieben in die Methanisierung 30. Im Unterschied zu der zuvor beschriebenen Variante wird bei der Ausführungsform gemäß Figur 2 der Prozessgasstrom, welcher die Methanisierung 30 verlässt, in der Anfahrphase des Anlagenbetriebs für die Vorwärmung des Synthesegases in der Einrichtung 39 verwendet. Dazu ist eine optional verwendbare und deshalb in gestrichelten Linien dargestellte Leitung 49 vorgesehen, die von der Methanisierung 30 zu der Einrichtung zur Vorwärmung 39 führt und die gegebenenfalls über ein weiteres Ventil 50 absperrbar ist. Dieser heiße Prozessgasstrom aus der Methanisierung dient hier somit dazu, das von dem Synthesegaskompressor 33 verdichtete Synthesegas, welches in der Anfahrphase der Anlage über die Leitung 37 durch die Einrichtung zur Vorwärmung 39 strömt, vorzuwärmen und dann nach Vorwärmung über die Leitung 40 dem Ammoniakkonverter 36 zuzuführen, um dort den Katalysator vorzuwärmen.

Bei der Variante gemäß Figur 2 ist eine weitere gestrichelt dargestellte und über ein Ventil 52 absperrbare Leitung 51 vorgesehen, die eine Rückführung des etwas abgekühlten Prozessgases nach dem Durchströmen der Einrichtung 39 zur Vorwärmung bei geöffnetem Ventil 52 zum Gas/Gas-Wärmetauscher 26 der Methanisierung ermöglicht. Nachdem der Gas/Gas-Wärmetauscher 26 durchströmt wurde, kann über die Leitung 32 das Prozessgas dem Synthesegaskompressor 33 zugeführt werden und danach, je nachdem, ob eine Vorwärmung in der Anfahrphase vorgesehen ist, entweder über die Leitung 34 direkt dem Ammoniakkonverter 36 zugeführt werden oder über die Leitung 37 durch die Einrichtung 39 zur Vorwärmung geleitet und dann über die Leitung 40 dem Ammoniakkonverter 36 zugeführt werden. Ein wesentlicher Unterschied bei der Variante gemäß Figur 2 besteht somit darin, dass man anstelle des Prozessgases nach der Hochtemperatur-CO-Konvertierung 11 ein heißes Prozessgas aus der Methanisierung 30 für die Vorwärmung in der Einrichtung 39 verwendet. Da sich das Prozessgas aus der Leitung 49 beim Durchströmen der Einrichtung 39 zur Vorwärmung abkühlt, wird es über die Leitung 51 zurückgeführt, wobei diese Leitung 51 an einer Abzweigung 54 in die Leitung 31 stromaufwärts des Gas/Gas-Wärmetauschers 26 einmündet. Somit ist es auch möglich, den Prozessgasstrom, der sich in der Methanisierung 30 erwärmt hat und der anschließend über die Leitung 31 zum Gas/Gas-Wärmetauscher 26 strömt, mit dem Prozessgas aus der Leitung 51 zu mischen, um gegebenenfalls eine optimierte Einstellung der Temperatur an dieser Stelle vorzunehmen.

Bezugszeichenliste

- 10 Reformersektion
- 11 Hochtemperatur-CO-Konvertierung
- 12 Leitung/Wirkverbindung
- 13 Abzweigung
- 14 Leitung
- 15 Ventil
- 16 Abzweigung
- 17 Leitung
- 18 Kesselspeisewasservorwärmer
- 19 Leitung
- 20 Niedertemperatur-CO-Konvertierung
- 21 Leitung
- 22 Wärmetauscher zur Wärmerückgewinnung
- 23 Leitung
- 24 CO₂-Wäsche
- 25 Leitung
- 26 Gas/Gas-Wärmetauscher
- 27 Leitung
- 28 Anfahrvorwärmer für Methanisierung
- 29 Leitung
- 30 Methanisierung
- 31 Leitung
- 32 Leitung
- 33 Synthesegaskompressor
- 34 Leitung

- 35 Ventil
- 36 Ammoniakkonverter
- 37 Leitung
- 38 Ventil
- 39 Einrichtung zur Vorwärmung in der Anfahrphase/Wärmetauscher
- 40 Leitung
- 41 Ventil
- 42 Leitung
- 43 Ventil
- 44 Leitung
- 45 Ventil
- 46 Leitung
- 47 Ventil
- 48 Ventil
- 49 Leitung
- 50 Ventil
- 51 Leitung
- 52 Ventil
- 53 Ventil
- 54 Abzweigung

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak durch katalytische Umsetzung eines Stickstoff und Wasserstoff enthaltenden Synthesegasgemisches, wobei in einer Anfahrphase beim Starten der Reaktion der Ammoniaksynthesekatalysator erwärmt wird, um die erforderliche Aktivierungsenergie für die Ammoniaksynthesereaktion aufzubringen, wobei für dieses Erwärmen ein heißes Prozessgas verwendet wird, welches in einem der der Ammoniaksynthesereaktion vorgeschalteten Prozessschritte des Herstellungsverfahrens anfällt, **dadurch gekennzeichnet, dass** das heiße Prozessgas durch eine nach Art eines Wärmetauschers ausgebildete Einrichtung (39) zur Vorwärmung geleitet wird, die in einen separaten Leitungskreislauf (37, 40) eingebunden ist, welcher im regulären Betrieb der Anlage nicht von dem der Ammoniaksynthesereaktion zugeführten Synthesegas durchströmt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren wenigstens eine Dampfreformierung (10) umfasst sowie wenigstens eine Kohlenmonoxid-Konvertierung (11) stromabwärts der Dampfreformierung, wobei das in der Kohlenmonoxid-Konvertierung (11) erzeugte heiße Prozessgas stromabwärts von dieser durch die als Wärmetauscher ausgebildete Einrichtung (39) zur Vorwärmung geleitet wird, durch welche im Gegenstrom ein kälterer Gasstrom (37) geleitet und erwärmt wird, welcher zum Aufwärmen des Ammoniaksynthesekatalysators im Ammoniakkonverter (36) dient.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das in der Kohlenmonoxid-Konvertierung (11) erzeugte heiße Prozessgas stromabwärts von dieser aufgeteilt wird (13) und nur ein Teilstrom (44) dieses heißen Prozessgases zur Aufwärmung des Ammoniaksynthesekatalysators im Ammoniakkonverter (36) verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das die Kohlenmonoxid-Konvertierung verlassende, für die Aufwärmung des Ammoniaksynthesekatalysators verwendete, heiße Prozessgas eine Temperatur von 400 °C bis 500 °C aufweist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren wenigstens eine Methanisierung (30) umfasst und das bei der Methanisierung entstehende heiße Prozessgas stromabwärts der Methanisierung

ganz oder nur teilweise durch die als Wärmetauscher ausgebildete Einrichtung zur Vorwärmung (39) geleitet wird, durch welche im Gegenstrom ein kälterer Gasstrom (37) geleitet und erwärmt wird, welcher zum Aufwärmen des Ammoniaksynthesekatalysators im Ammoniakkonverter (36) dient.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das in die Methanisierung eintretende Prozessgas eine Temperatur von wenigstens 300 °C, vorzugsweise eine Temperatur von wenigstens 320 °C, besonders bevorzugt eine Temperatur von wenigstens 330 °C aufweist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das aus der Methanisierung austretende heiße Prozessgas mindestens teilweise durch einen der Methanisierung zugeordneten Gas/Gas-Wärmetauscher (26) geleitet und dazu verwendet wird, das der Methanisierung zugeführte Prozessgas vorzuwärmen.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein der Methanisierung (30) im Strömungsweg vorgeschalteter Anfahrvorwärmer (28) für die Einstellung der Eintrittstemperatur des Prozessgases in die Methanisierung verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Prozessgas vor Eintritt in die Methanisierung (30) zunächst durch den Gas/Gas-Wärmetauscher (26) und danach durch den Anfahrvorwärmer (28) geleitet wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieses wenigstens einen Verfahrensschritt (24) zur Entfernung von Kohlendioxid aus dem Prozessgas in einer dazu vorgesehenen Einrichtung (24) vor der Einleitung des Prozessgases in den Ammoniakkonverter (36) und stromaufwärts der Methanisierung (30) umfasst und ein Teilstrom des Prozessgases der Methanisierung unter Umgehung dieser Einrichtung (24) zugeführt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das aus der Methanisierung austretende Prozessgas eine minimale Temperatur von 390 °C, vorzugsweise eine minimale Temperatur von 400 °C, besonders bevorzugt eine minimale Temperatur von 410 °C aufweist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens eine Einrichtung zur Senkung der Temperatur des Prozessgases im

Strömungsweg vor Eintritt in die Methanisierung vorgesehen ist, wobei zu diesem Zweck insbesondere ein der Methanisierung (30) vorgeschalteter Anfahrvorwärmer (28) verwendet wird.

13. Anlage zur Herstellung von Ammoniak umfassend wenigstens einen Ammoniakkonverter (36) sowie diesem im Strömungsweg vorgeschaltete Aggregate zur Erzeugung und Aufbereitung eines in den Ammoniakkonverter einzuleitenden Synthesegases umfassend wenigstens eine Reformersektion (10), wenigstens eine dieser im Strömungsweg nachgeschaltete Kohlenmonoxid-Konvertierung (11) sowie wenigstens eine Einrichtung zur Vorwärmung des Ammoniaksynthesekatalysators in einer Anfahrphase beim Starten der Reaktion, um die erforderliche Aktivierungsenergie für die Ammoniaksynthesereaktion aufzubringen, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Einrichtung zur Vorwärmung des Ammoniaksynthesekatalysators wenigstens eine als Wärmetauscher ausgebildete Einrichtung (39) zur Vorwärmung vorgesehen ist, welche stromabwärts der Kohlenmonoxid-Konvertierung (11) angeordnet ist und einerseits von einem heißen Prozessgas durchströmt wird und welche andererseits eingangsseitig in Wirkverbindung mit wenigstens einer Leitung (37) für einen kälteren Gasstrom von in der Anlage aufbereitetem Synthesegas steht, im Wärmetausch zu dem heißen Prozessgas, und ausgangseitig über wenigstens eine Leitung (40) mit dem Ammoniakkonverter (36) in Wirkverbindung steht.
14. Anlage nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Einrichtung zur Vorwärmung (39) stromabwärts einer ersten Kohlenmonoxid-Konvertierung (11) der Anlage angeordnet ist und von einem in der ersten Kohlenmonoxid-Konvertierung (11) erzeugten heißen Prozessgas durchströmt wird und die Einrichtung zur Vorwärmung (39) stromaufwärts einer zweiten Kohlenmonoxid-Konvertierung (20) der Anlage angeordnet ist.
15. Anlage nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Einrichtung zur Vorwärmung (39) stromabwärts einer Methanisierung (30) der Anlage angeordnet ist und von einem in der Methanisierung erzeugten heißen Prozessgas durchströmt wird.
16. Anlage nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese wenigstens eine Einrichtung (24) zur Entfernung von Kohlendioxid aus dem Prozessgas umfasst, welche bevorzugt stromaufwärts der Methanisierung (30) angeordnet ist, wobei

weiterhin wenigstens eine Leitung (46) vorgesehen ist, welche von dem Prozessgas unter Umgehung der Einrichtung (24) zur Entfernung von Kohlendioxid durchströmbar ist, bevor das Prozessgas in die Methanisierung gelangt.

17. Anlage nach Anspruch 15 oder 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese weiterhin eine von der Einrichtung zur Vorwärmung (39) ausgangsseitig zu einem Gas/Gas-Wärmetauscher (26) der Methanisierungseinheit zurück führende Leitung (51) umfasst, wobei vorzugsweise weiterhin eine von heißem Prozessgas aus der Methanisierung durchströmte Leitung (31) zu dem Gas/Gas-Wärmetauscher (26) führt.
18. Anlage nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gas/Gas-Wärmetauscher (26) ausgangsseitig über eine Leitung (32) mit dem Ammoniakkonverter (36) in Wirkverbindung steht.

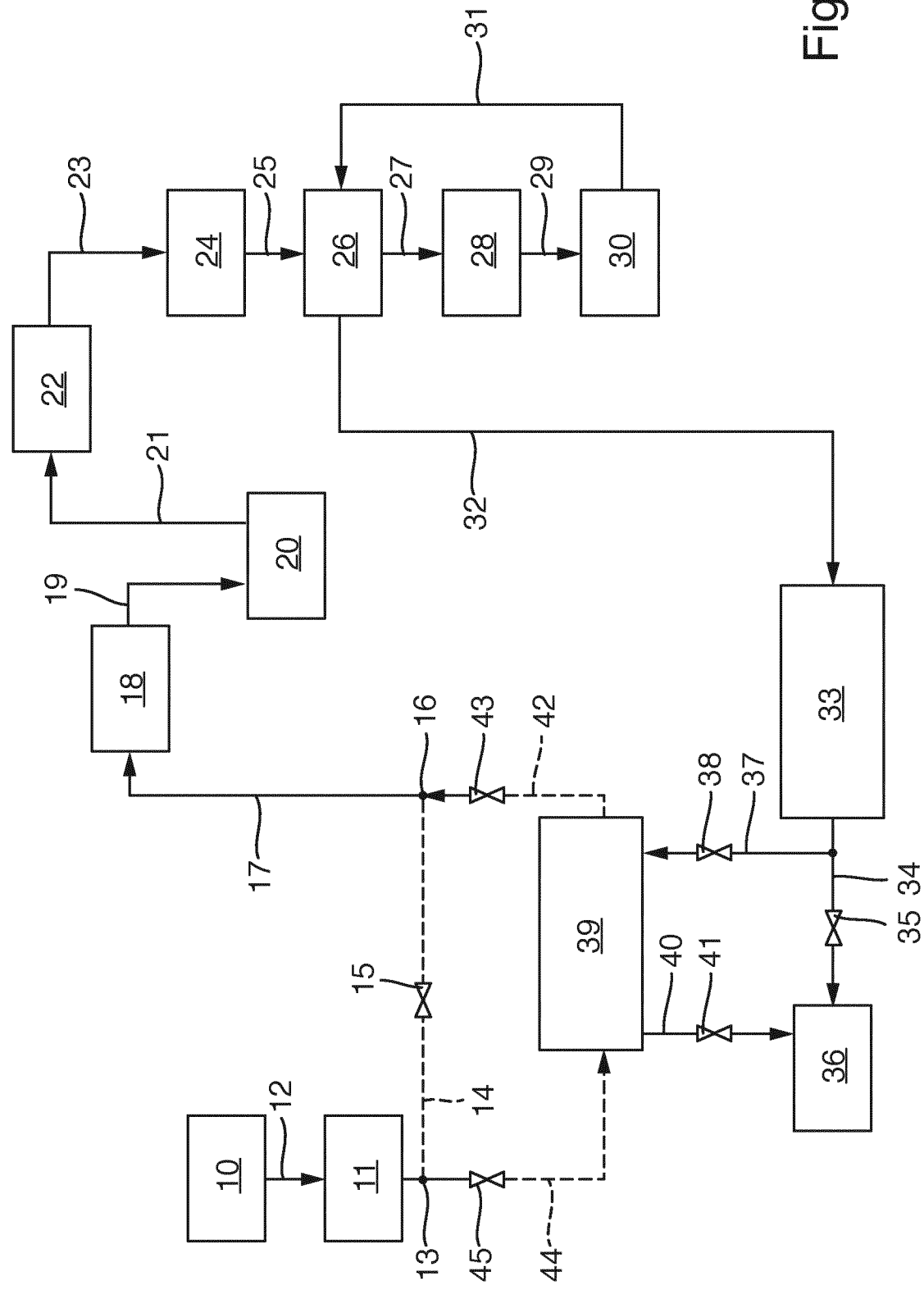


Fig. 1

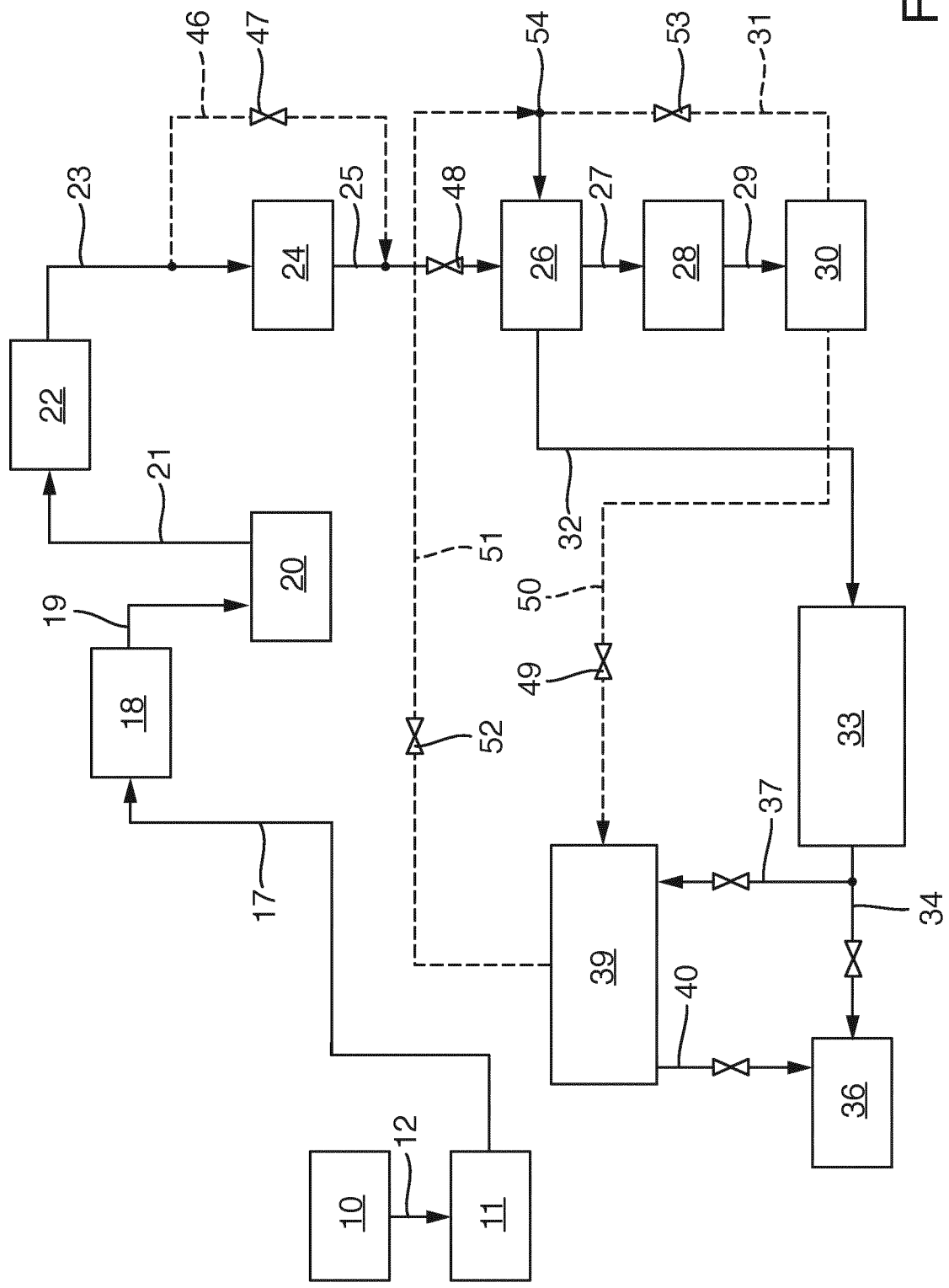


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/054602

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C01B 3/02*(2006.01)i; *C01B 3/48*(2006.01)i; *C01C 1/04*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B; C01C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 4728506 A (HABERMEHL ROBERT [US] ET AL) 01 March 1988 (1988-03-01) abstract claims 1-7 figures 1a-1c	1 2-18
A	US 4171343 A (FAUST PAUL J [US] ET AL) 16 October 1979 (1979-10-16) abstract column 5, lines 13-17 claims 1-10	1-18
A	WO 2017186613 A1 (HALDOR TOPSØE AS [DK]) 02 November 2017 (2017-11-02) abstract	1-18
A	EP 3050849 A1 (CASALE SA [CH]) 03 August 2016 (2016-08-03) abstract claims 1,2	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* 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 application or patent 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 when the document is taken alone

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 June 2020

Date of mailing of the international search report

03 July 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Alvarez Rodriguez, C

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/054602

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 9751773 B1 (XIE DINGZHONG [CN]) 05 September 2017 (2017-09-05) abstract claims 1-10 column 3, lines 33-36	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/054602

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	4728506	A	01 March 1988	NONE			
US	4171343	A	16 October 1979	NONE			
WO	2017186613	A1	02 November 2017	AR	108322	A1	08 August 2018
				AU	2017256602	A1	25 October 2018
				CA	3020642	A1	02 November 2017
				CN	109071249	A	21 December 2018
				EA	201892403	A1	31 May 2019
				EP	3448811	A1	06 March 2019
				KR	20180136993	A	26 December 2018
				TW	201739312	A	01 November 2017
				WO	2017186613	A1	02 November 2017
EP	3050849	A1	03 August 2016	AU	2016212348	A1	27 July 2017
				BR	112017016118	A2	27 March 2018
				CA	2972938	A1	04 August 2016
				CL	2017001814	A1	13 April 2018
				CN	107207247	A	26 September 2017
				EP	3050849	A1	03 August 2016
				EP	3250509	A1	06 December 2017
				RU	2017130199	A	28 February 2019
				US	2018002184	A1	04 January 2018
				WO	2016120045	A1	04 August 2016
US	9751773	B1	05 September 2017	NONE			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C01B3/02 C01B3/48 C01C1/04 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C01B C01C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 728 506 A (HABERMEHL ROBERT [US] ET AL) 1. März 1988 (1988-03-01)	1
A	Zusammenfassung Ansprüche 1-7 Abbildungen 1a-1c	2-18
A	US 4 171 343 A (FAUST PAUL J [US] ET AL) 16. Oktober 1979 (1979-10-16) Zusammenfassung Spalte 5, Zeilen 13-17 Ansprüche 1-10	1-18
A	WO 2017/186613 A1 (HALDOR TOPSØE AS [DK]) 2. November 2017 (2017-11-02) Zusammenfassung	1-18
	----- -/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
23. Juni 2020		03/07/2020
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Alvarez Rodriguez, C

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 3 050 849 A1 (CASALE SA [CH]) 3. August 2016 (2016-08-03) Zusammenfassung Ansprüche 1,2 -----	1-18
A	US 9 751 773 B1 (XIE DINGZHONG [CN]) 5. September 2017 (2017-09-05) Zusammenfassung Ansprüche 1-10 Spalte 3, Zeilen 33-36 -----	1-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/054602

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4728506	A	01-03-1988	KEINE
US 4171343	A	16-10-1979	KEINE
WO 2017186613	A1	02-11-2017	AR 108322 A1 08-08-2018
			AU 2017256602 A1 25-10-2018
			CA 3020642 A1 02-11-2017
			CN 109071249 A 21-12-2018
			EA 201892403 A1 31-05-2019
			EP 3448811 A1 06-03-2019
			KR 20180136993 A 26-12-2018
			TW 201739312 A 01-11-2017
			WO 2017186613 A1 02-11-2017
EP 3050849	A1	03-08-2016	AU 2016212348 A1 27-07-2017
			BR 112017016118 A2 27-03-2018
			CA 2972938 A1 04-08-2016
			CL 2017001814 A1 13-04-2018
			CN 107207247 A 26-09-2017
			EP 3050849 A1 03-08-2016
			EP 3250509 A1 06-12-2017
			RU 2017130199 A 28-02-2019
			US 2018002184 A1 04-01-2018
			WO 2016120045 A1 04-08-2016
US 9751773	B1	05-09-2017	KEINE