

(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  
16. Mai 2002 (16.05.2002)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/38499 A1**

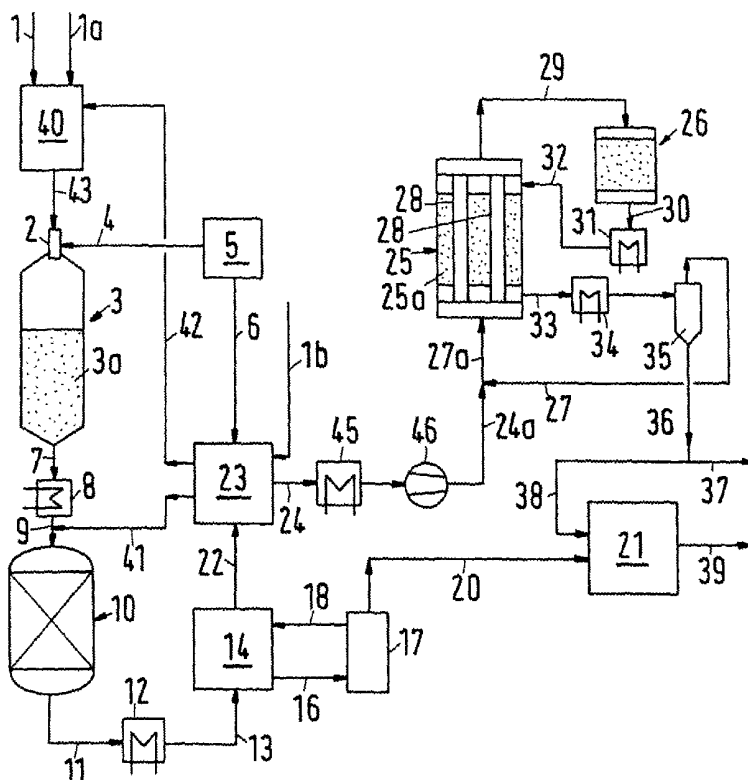
PCT

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C01C 1/04**, (71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MG TECHNOLOGIES AG** [DE/DE]; Bockenheimer Landstrasse 73-77, 60388 Frankfurt am Main (DE).  
C01B 3/02, 3/38, 3/48, 3/52
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12254 **AMMONIA CASALE S.A.** [CH/CH]; Via Sorengo, 7, CH-6900 Lugano (CH).
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
24. Oktober 2001 (24.10.2001) (72) **Erfinder; und**
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **DAVEY, William** [GB/DE]; Am Schwalbenschwanz 16, 60431 Frankfurt am Main (DE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (74) **Gemeinsamer Vertreter: MG TECHNOLOGIES AG**; Bockenheimer Landstrasse 73-77, 60388 Frankfurt am Main (DE).
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 55 818.6 10. November 2000 (10.11.2000) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING AMMONIA ON THE BASIS OF A NITROGEN-HYDROGEN MIXTURE FROM NATURAL GAS

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON AMMONIAK AUS EINEM STICKSTOFF-WASSERSTOFF-GE- MISCH AUS ERDGAS



(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing ammonia on the basis of a nitrogen-hydrogen mixture from natural gas. To this end, natural gas is fed to an autothermic reformer together with an O<sub>2</sub> rich gas. A crude synthesis gas is produced at temperatures ranging from 900 to 1200 °C, a pressure of 40 to 100 bar and in the presence of a cracking catalyst. Said gas, in the dry state, has a H<sub>2</sub> content of from 55 to 75 vol.-%, a CO content of from 15 to 30 vol.-%, a CO<sub>2</sub> content of from 5 to 30 vol.-% and a volume ratio H<sub>2</sub>:CO of 1.6 to 4. The crude synthesis gas leaving the reformer is cooled, led through a catalytic conversion system to convert CO to H<sub>2</sub>, thereby obtaining a conversion synthesis gas with a H<sub>2</sub> content, in the dry state, of at least 55 vol.-% and a CO content of not more than 8 vol.-%. The conversion synthesis gas is subjected to a multi-step gas purification to remove CO<sub>2</sub>, CO and CH<sub>4</sub>, thereby producing an N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> mixture that is subjected to an ammonia synthesis to catalytically produce ammonia. The ammonia produced by said ammonia synthesis can at least be partially converted to urea by reacting it with CO<sub>2</sub>.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 02/38499 A1



**(81) Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

**(84) Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),

OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

**(57) Zusammenfassung:** Zunächst leitet man Erdgas zusammen mit O<sub>2</sub>-reichem Gas in einen autothermen Reformier, wo man bei Temperaturen im Bereich von 900 - 1200°C, einem Druck von 40 bis 100 bar und in Gegenwart eines Spalkatalysators ein rohes Synthesegas erzeugt, welches, trocken gerechnet, einen H<sub>2</sub>-Gehalt von 55 bis 75 vol.-%, einen CO-Gehalt von 15 bis 30 vol.-%, einen CO<sub>2</sub>-Gehalt von 5 bis 30 vol.-% und ein Volumenverhältnis H<sub>2</sub>: CO von 1,6 bis 4 aufweist. Das rohe Synthesegas aus dem autothermen Reformier wird gekühlt, durch eine katalytische Konvertierung zum Umwandeln von CO in H<sub>2</sub> geleitet und man erhält ein konvertiertes Synthesegas mit einem H<sub>2</sub>-Gehalt, trocken gerechnet, von mindestens 55 Vol-% und einem CO-Gehalt von höchstens 8 Vol.-%. Das konvertierte Synthesegas wird einer mehrstufigen Gasreinigung zum Entfernen von CO<sub>2</sub>, CO und CH<sub>4</sub> unterzogen und man erzeugt ein N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Gemisch, welches man einer Ammoniak-Synthese zum katalytischen Erzeugen von Ammoniak zuführt. Man kann den in der Ammoniak-Synthese erzeugten Ammoniak mindestens teilweise durch Umsetzen mit CO<sub>2</sub> zu Harnstoff umwandeln.

**Verfahren zum Herstellen von Ammoniak aus einem Stickstoff-  
Wasserstoff-Gemisch aus Erdgas**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum katalytischen Erzeugen von Ammoniak aus einem Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch.

Aus dem deutschen Patent 2007441 ist die Erzeugung eines Ammoniak-Synthesegases bekannt, wobei man durch Vergasung von Kohlenwasserstoffen ein Rohgas erzeugt, das man entschwefelt, konvertiert, von CO<sub>2</sub> befreit und schließlich zum Entfernen restlicher Verunreinigungen einer Wäsche mit flüssigem Stickstoff unterzieht. Im EP-Patent 0307983 wird ein ähnliches Verfahren beschrieben, wobei konvertiertes Synthesegas vor der Ammoniak-Synthese einer Wäsche mit flüssigem Stickstoff unterzogen wird. Einzelheiten zur katalytischen Herstellung von Ammoniak finden sich in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A2, Seiten 143 – 215, die Herstellung von Harnstoff ist dort im Band A27, Seiten 333 – 350 beschrieben. Ein Verfahren zum kombinierten Erzeugen von Ammoniak und Harnstoff ist in EP-A-0905 127 beschrieben.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei der Ammoniak-Synthese möglichst kostengünstig zu arbeiten und ein Verfahren bereitzustellen, das auch gut für große Anlagen geeignet ist. Erfindungsgemäß gelingt dies dadurch, dass man Erdgas

zusammen mit O<sub>2</sub>-reichem Gas in einen autothermen Reformier leitet, wo man bei Temperaturen im Bereich von 900 – 1200 °C, einem Druck von 40 bis 100 bar und in Gegenwart eines Spaltkatalysators ein rohes Synthesegas erzeugt, welches, trocken gerechnet, einen H<sub>2</sub>-Gehalt von 55 – 75 Vol.-%, einen CO-Gehalt von 15 – 30 Vol.-% einen CO<sub>2</sub>-Gehalt von 5 bis 30 Vol.-% und ein Volumenverhältnis H<sub>2</sub> : CO von 1,6 – 4 aufweist, dass man das rohe Synthesegas aus dem autothermen Reformier abzieht, kühlt, durch eine katalytische Konvertierung zum Umwandeln von CO in H<sub>2</sub> leitet und ein konvertiertes Synthesegas mit einem H<sub>2</sub>-Gehalt, trocken gerechnet, von mindestens 55 Vol.-% und einem CO-Gehalt von höchstens 8 Vol.-% abzieht, dass man das konvertierte Synthesegas einer mehrstufigen Gasreinigung zum Entfernen von CO<sub>2</sub>, CO und CH<sub>4</sub> unterzieht, und dass man ein N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Gemisch erzeugt, welches man einer Ammoniak-Synthese zum katalytischen Erzeugen von Ammoniak zuführt.

Für das Verfahren ist es wichtig, dass man beim Erzeugen des rohen Synthesegases auf eine Anlage zum Dampfreformierten (steam reforming) verzichtet. Im autothermen Reformier kann man bei relativ hohen Drücken arbeiten, die im Bereich von 30 – 100 bar und zumeist 40 – 80 bar liegen. Stromab vom Reformier kann dieser hohe Druck ungefähr beibehalten werden, so dass man das Synthesegas vor Eintritt in die Ammoniak-Synthese nur wenig verdichten muss. Dies ist gegenüber konventionellen Arbeitsweisen mit Dampfreformierung, in welcher nur relativ niedrige Drücke zugelassen sind, erheblich kostengünstiger. Der autotherme Reformier hat gegenüber der Dampfreformierung den weiteren Vorteil, dass er ein Gas mit einem ausreichenden H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis liefert, so dass man nach der Konvertierung mit dem in der Gasreinigung anfallenden CO<sub>2</sub> das gesamte produzierte NH<sub>3</sub> zu Harnstoff umwandeln kann.

□  
Eine vorteilhafte Weiterbildung besteht darin, dass man den in der Ammoniak-Synthese erzeugten Ammoniak mindestens teilweise durch Umsetzen mit CO<sub>2</sub> zu Harnstoff umwandelt. Dabei ist es vorteilhaft, wenn man in mindestens einer Gaswaschstufe CO<sub>2</sub> aus dem konvertierten Synthesegas entfernt und das entfernte CO<sub>2</sub> zum Erzeugen von Harnstoff verwendet. Eine von mehreren Möglichkeiten ist das in EP-A-0905 127 beschriebene kombinierte Verfahren. Üblicherweise reicht das in der Gaswaschstufe anfallende CO<sub>2</sub> völlig aus, um den CO<sub>2</sub>-Bedarf der Harnstoff-Synthese zu erfüllen, im Gegensatz zu konventionellen Verfahren.

Die Entfernung von CO<sub>2</sub> aus dem konvertierten Gasgemisch kann vorteilhafterweise durch ein physikalisches Waschverfahren erfolgen, das z.B. mit Methanol bei Temperaturen von -20 bis -70 °C arbeitet. Hierbei wird nur relativ wenig Energie, einschließlich Kompressionsenergie, verbraucht. Gleichzeitig kann man hierbei in der Regeneration der Waschflüssigkeit mindestens die Hälfte des CO<sub>2</sub> bei Drücken z.B. im Bereich von 2 – 8 bar wiedergewinnen, so dass man in der nachfolgenden Verwendung des CO<sub>2</sub> zum Erzeugen von Harnstoff Kompressionsenergie spart.

Es ist zweckmäßig, wenn das dem autothermen Reformier zugeführte O<sub>2</sub>-reiche Gas einen O<sub>2</sub>-Gehalt von mindestens 70 Vol.-% und zumeist mindestens 90 Vol.-% aufweist. Auf diese Weise verringert man den Gehalt an Verunreinigungen im rohen Synthesegas und die Gaswaschstufe kann verkleinert werden.

Ausgestaltungsmöglichkeiten des Verfahrens werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert.

Fig. 1 zeigt ein Fließschema des Verfahrens,

Fig. 2 zeigt ein Fließschema einer alternativen Verfahrensführung.

Gemäß Fig. 1 führt man der Vorbehandlung (40) Erdgas durch die Leitung (1) und Wasserdampf durch die Leitung (1a) zu, um eine Entschwefelung, Erhitzung und Entfernung der C<sub>2+</sub>-Komponenten in an sich bekannter Weise durchzuführen. Der Vorbehandlung (40) wird auch methanhaltiges Gas durch die Leitung (42) aufgegeben. Ein Gemisch, das vor allem aus Methan und Wasserdampf besteht, strömt in der Leitung (43) zu einem Brenner (2) eines autothermen Reformers (3) und gleichzeitig wird durch die Leitung (4) O<sub>2</sub>-reiches Gas mit einem O<sub>2</sub>-Gehalt von üblicherweise mindestens 70 Vol.-% und vorzugsweise mindestens 95 Vol.-% herangeführt. Das O<sub>2</sub>-reiche Gas kommt aus einer Luftzerlegungsanlage (5). Der Reformier (3) enthält ein Festbett (3a) eines an sich bekannten körnigen Spaltkatalysators z. B. auf Nickel-Basis. Im Reaktor herrscht ein Druck im Bereich von 30 – 100 bar und vorzugsweise 40 – 80 bar, die Temperaturen liegen im Bereich von 900 bis 1200 °C. Das in der Leitung (7) abgezogene rohe Synthesegas weist einen H<sub>2</sub>-Gehalt von 55 – 75 Vol.-%, einen CO-Gehalt von 15 – 30 Vol.-%, einen CO<sub>2</sub>-Gehalt von 5 – 30 Vol.-% und ein Volumenverhältnis H<sub>2</sub> : CO von 1,6 – 4 auf. Nach

Kühlung im Wärmeaustauscher (8) gibt man das rohe Synthesegas durch die Leitung (9) einer katalytischen Konvertierung (10) auf, die auch aus mehreren Reaktoren bestehen kann. Man arbeitet im Temperaturbereich von 150 – 500 °C und vorzugsweise 280 – 450 °C, wobei man an sich bekannte Katalysatoren z. B. auf Eisen-Basis verwendet. Durch die Konvertierung wandelt man  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  um. Das Gas der Leitung (11) weist vorzugsweise ein Volumenverhältnis  $\text{H}_2 : \text{CO}_2$  von 2,5 - 3 (trocken gerechnet) auf.

Das in der Leitung (11) abgezogene konvertierte Synthesegas weist einen  $\text{H}_2$ -Gehalt, trocken gerechnet, von mindestens 55 Vol.-% und vorzugsweise mindestens 65 Vol.-% und einen CO-Gehalt von höchstens 8 Vol.-% auf. Dieses Gas führt man zunächst durch eine indirekte Kühlung (12) und gibt es dann durch die Leitung (13) einer Gaswaschanlage (14) auf, um insbesondere  $\text{CO}_2$  zu entfernen. Dies kann z. B. durch eine physikalische Wäsche mit Methanol bei Temperaturen im Bereich von etwa  $-70$  bis  $-20$  °C erfolgen, eine andere Möglichkeit ist z. B. eine Wäsche mittels Methyl-diethylamin oder die Selexol-Wäsche. Gebrauchte,  $\text{CO}_2$ -haltige Waschlösung zieht man in der Leitung (16) ab und gibt sie einer Regeneration (17) auf, um das  $\text{CO}_2$  aus der Waschlösung zu entfernen. Regenerierte Waschlösung wird in der Leitung (18) zurück in die Gaswaschanlage (14) geführt. Das anfallende  $\text{CO}_2$  eignet sich sehr gut dazu, um durch die Leitung (20) einer Harnstoff-Synthese (21) zugeführt zu werden.

Teilgereinigtes Synthesegas zieht aus der Gaswaschanlage (14) in der Leitung (22) ab und wird in einer zweiten Waschanlage (23) behandelt, wo flüssiger Stickstoff als Waschflüssigkeit dient. Der dazu nötige Stickstoff kommt aus der Luftzerlegungsanlage (5) und wird in der Leitung (6) herangeführt. Einzelheiten einer Wäsche mit flüssigem Stickstoff zum Erzeugen eines  $\text{NH}_3$ -Synthesegases finden sich im EP-Patent 0307983, das bereits oben erwähnt wurde. Üblicherweise fällt in der Waschanlage (23) ein CO-haltiges Gas an, welches man durch die Leitung (41) in die Konvertierung (10) zurückführt. Wenn gleichzeitig auch ein  $\text{CH}_4$ -reiches Gas anfällt, führt man dies in der Leitung (42) zurück. Um die Kälteerzeugung zu unterstützen, führt man durch die Leitung (1b) einen Erdgas-Strom mit einem Druck von 10 bis 100 bar und vorzugsweise mindestens 30 bar heran. Diesen Strom expandiert man in der Waschanlage (23), um eine Druckerniedrigung um mindestens 8 bar und vorzugsweise

mindestens 25 bar zu erreichen. Das expandierte Erdgas kann dann z.B. ebenfalls in der Leitung (42) abgeführt werden.

Die Wäsche (23) wird so geführt, dass das in der Leitung (24) anfallende Synthesegas bereits ein Molverhältnis  $H_2 : N_2$  von etwa 3 : 1 aufweist. Dieses Synthesegas wird im indirekten Wärmeaustauscher (45) angewärmt, im Kompressor (46) komprimiert und strömt durch die Leitung (24a) zu einer Ammoniaksynthese, zu welcher der indirekt gekühlte Reaktor (25) und der adiabatisch arbeitende Reaktor (26) gehören. Im Kreislauf geführtes Synthesegas aus der Leitung (27) zusammen mit dem frischen Synthesegas der Leitung (24a) tritt durch die Leitung (27a) mit Temperaturen im Bereich von 100 – 200 °C in den Reaktor (25) ein und strömt dort durch Röhren (28) oder Kanäle, wobei das Gas als Kühlmedium dient und Wärme aus dem Katalysatorbett (25a) abführt. Alternativ kann in der Ammoniak-Synthese auch siedendes Wasser als Kühlmedium dienen.

Das Synthesegas verlässt den Reaktor (25) in der Leitung (29) mit Temperaturen im Bereich von 300 – 500 °C und kommt im Reaktor (26) mit dessen Katalysator in Kontakt, der eine Schüttung bildet. Die  $NH_3$ -bildende Reaktion ist exotherm, so dass das in der Leitung (30) abströmende Gemisch Temperaturen von 400 – 600 °C aufweist und dadurch einen Kühler (31) geführt wird. Anschließend tritt das  $NH_3$ -haltige Synthesegas von der Leitung (32) kommend in den Reaktor (25) und strömt durch dessen indirekt gekühltes Katalysatorbett. Die Austrittstemperatur in der Leitung (33) liegt im Bereich von 300 – 500 °C und vorzugsweise 380 – 430 °C. Das Produktgemisch in der Leitung (33) weist eine  $NH_3$ -Konzentration von mindestens 20 Vol.-% auf, es enthält daneben vor allem noch  $N_2$  und  $H_2$ . Dieses Gemisch wird einer mehrstufigen Kühlung (34) unterworfen und gelangt schließlich zu einem Separator (35), aus welchem man rohes  $NH_3$  durch die Leitung (36) flüssig abzieht. Die gasförmigen Komponenten zieht man in der Leitung (27) ab und führt sie als Kreislaufgas zurück. □

Das erzeugte rohe  $NH_3$  kann ganz oder teilweise durch die Leitung (37) entfernt und einer an sich bekannten Verwendung zugeführt werden. Ferner kann man das rohe  $NH_3$  ganz oder teilweise durch die Leitung (38) einer Harnstoff-Synthese zuführen, die an sich bekannt ist. Erzeugter Harnstoff wird in der Leitung (39) abgezogen. □

Beim Verfahren der Fig. 2 wird das in der Leitung (11) von der Konvertierung (10) kommende Synthesegas durch die indirekte Kühlung (12) geführt, im Kompressor (15) verdichtet und durch die Leitung (13) einem CO<sub>2</sub>-Absorber (14a) aufgegeben. Darin wird CO<sub>2</sub> mit einer schwachen Carbamat-Lösung entfernt, die in der Leitung (18) herangeführt wird und aus der Harnstoff-Synthese (21) kommt. Gebrauchte CO<sub>2</sub>-haltige Waschlösung wird in der Leitung (16) abgezogen und der Synthese (21) zugeführt. Das teilweise gereinigte Synthesegas strömt in der Leitung (22) zur Feinreinigung (23a), die, z.B. als Flüssig-Stickstoff-Wäsche, als Druckwechsel-Adsorptionsanlage oder als katalytische Methanisierung ausgestaltet sein kann. Die Leitung (1b) ist nur für die Flüssig-Stickstoff-Wäsche sinnvoll.

Die Ammoniak-Synthese arbeitet, wie bereits zusammen mit Fig. 1 beschrieben. Das von der Kühlung (34) kommende Produktgemisch gelangt in der Leitung (33a) in einen Absorber (35a), wo NH<sub>3</sub> mittels Wasser aus der Leitung (50) ausgewaschen wird. Das erzeugte NH<sub>3</sub>-haltige Wasser wird in der Leitung (51) der Harnstoff-Synthese (21) zugeführt, Einzelheiten sind in EP-A-0905 127 beschrieben. Im übrigen haben die Bezugsziffern der Fig. 2 die in Fig. 1 erläuterte Bedeutung.

Das Verfahren der Erfindung hat gegenüber bekannten Verfahren insbesondere folgende Vorteile:

1. Auf die Dampfreformierung (steam reforming) wird verzichtet, was den Verzicht auf einen großen und teuren Anlagenteil bedeutet. Gleichzeitig kann man dadurch Vorteilhafterweise beim Cracken von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen bei höheren Drücken arbeiten als es in der Dampfreformierung möglich wäre.
2. Der im H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Synthesegas nötige Stickstoff wird vorzugsweise erst in der Wäsche mit flüssigem Stickstoff zugegeben und braucht nicht schon stromauf bei der Erzeugung und Reinigung des Wasserstoffs mitgeschleppt zu werden.
3. In der Wäsche mit flüssigem Stickstoff kann man zweckmäßigerweise auch Methan abtrennen und in den autothermen Reformier zurückführen. Dadurch kann man den Reformier bei möglichst niedrigen Temperaturen von etwa 950 °C betreiben und



braucht nicht darauf zu achten, dass das im Reformier erzeugte Gasgemisch methanfrei ist. Man kann ferner einen Erdgasstrom, der mit einem Druck von 10 bis 100 bar herangeführt wird, in der Wäsche mit flüssigem Stickstoff expandieren, um Kälte zu erzeugen (Joule-Thompson-Effekt).

4. In der Wäsche mit flüssigem Stickstoff erzeugt man zweckmäßigerweise auch einen CO-reichen Gasstrom, den man zur CO-Konvertierung zurückführt. Ein Restgehalt an CO im konvertierten Gasgemisch ist somit nicht störend und kann bis zu 8 Vol.-% und zumeist höchstens 4 Vol.-% betragen. Dadurch kann man die robusten und kostengünstigen Eisen-Katalysatoren in der Konvertierung verwenden und kann auf die empfindlicheren Kupfer-Katalysatoren verzichten.
5. Die Gasreinigung mittels Flüssig-Stickstoff-Wäsche ergibt ein hochreines  $H_2-N_2$ -Synthesegas, so dass das teilweise Entfernen von Kreislaufgas der  $NH_3$ -Synthese ganz oder weitgehend entfallen kann.
6. Die anfallende Abwärme reicht aus, um damit den gesamten Energiebedarf, einschließlich Kompressionsenergie für die  $NH_3$ -Synthese und die anschließende Harnstoff-Synthese, zu decken.
7. Der Verbrauch an Erdgas, bezogen auf den unteren Heizwert, liegt bei der  $NH_3$ -Herstellung bei nur etwa 27.3 GJ/t und bei der Harnstoff-Herstellung bei nur etwa 19 GJ/t, was gegenüber bekannten Verfahren äußerst niedrig ist. Dieser Erdgas-Verbrauch liegt auch dem folgenden Beispiel zugrunde.
8. Die Anlage zur Durchführung des Verfahrens kann modularisiert werden und sie lässt sich auf einer relativ kleinen Bodenfläche errichten.

Beispiel:

Man arbeitet mit einer der Fig. 1 der Zeichnung entsprechenden Verfahrensführung, wobei pro Tag 3000 t Ammoniak oder 5263 t Harnstoff hergestellt werden können. Die folgenden Daten sind teilweise berechnet.

Durch die Leitung (1) wird Erdgas und durch die Leitung (1a) Wasserdampf entsprechend einem Molverhältnis Wasserdampf : Kohlenstoff von 2,55 herangeführt. Daten für Mengen, Temperaturen, Drücke und Gaszusammensetzungen (in Vol.-%) ergeben sich aus Tabelle I:

Tabelle I

Bezugsziffer	1	43	7	11	24a	27a	33	20
Menge (t/h)	92	263	336	357	127	382	382	162
Temperatur (°C)	25	65	95	32	168	175	403	32
Druck (bar)	55	61	60	57	137	143	140	3
Zusammensetzung								
CH <sub>4</sub>	91,3	27,0	1,8	2,0	-	-	-	0,8
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,8	-	-	-	-	-	-	-
CO	-	1,6	10,6	1,1	-	-	-	-
CO <sub>2</sub>	1,9	0,6	7,1	16,7	-	-	-	99,0
Ar	-	-	0,3	0,5	-	-	-	0,1
H <sub>2</sub>	-	3,2	38,7	47,5	74,8	70,8	54,1	0,1
N <sub>2</sub>	1,0	0,3	0,4	2,3	25,2	24,4	18,9	-
H <sub>2</sub> O	-	67,3	41,1	29,9	-	-	-	-
NH <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	4,8	27,0	-

Der Sauerstoff der Leitung (4) hat einen O<sub>2</sub>-Gehalt von 95 Vol.-%. Das Synthesegas der Leitung (24) enthält weniger als 5 ppm (vol.) CO und etwa 25 ppm (vol.) Ar. Der NiO-Katalysator (3a) und auch die Katalysatoren der NH<sub>3</sub>-Synthese sind handelsüblich (Hersteller z.B. Süd-Chemie, München (DE) Typ G - 90 und AS - 4). Der Reformier (3) wird mit einer Austrittstemperatur von 950 °C betrieben, bei welcher der gesamte Gasverbrauch am niedrigsten ist.

Die Konvertierung (10) arbeitet mit einem ersten, gasgekühlten Reaktor von ähnlicher Bauart wie der Reaktor (25), gefolgt von einem Zwischenkühler und einem adiabatischen Reaktor mit Katalysatorschüttung. Der Konvertierungskatalysator ist ein

handelsüblicher Fe-Cr-Katalysator (Typ G – 3C der Süd-Chemie). Der CO-Restgehalt des konvertierten Gases beträgt nur 1,6 Vol.-% (trocken gerechnet), das Volumenverhältnis  $H_2 : CO_2$  ist 2,84 (trocken gerechnet).

Für die Gaswäsche (14, 17) wird das Rectisol-Verfahren verwendet, wobei  $CO_2$  mit Methanol von  $-58\text{ °C}$  entfernt wird. In der Flüssig-Stickstoff-Wäsche (23) wird das Synthesegas zunächst auf  $-185\text{ °C}$  gekühlt, wobei  $CH_4$  kondensiert, abgetrennt und durch die Leitung (42) abgezogen wird. Im Kontakt mit flüssigem  $N_2$  wird dann der CO-Gehalt kondensiert, abgetrennt und gelangt in der Leitung (41) zur Konvertierung. Die Zusammensetzung der Ströme in den Leitungen (41) und (42) zeigt Tabelle II (in Vol.-%):

Tabelle II

	(41)	(42)
$CH_4$	5,13	52,54
CO	21,18	12,27
$CO_2$	-	0,53
Ar	7,18	8,64
$H_2$	9,76	6,75
$N_2$	56,75	19,27

Im Kühlsystem (34) werden 65 % des produzierten  $NH_3$  durch Kühlwasser verflüssigt. Das Abziehen eines Teilstromes (purge gas) zum Entfernen von Verunreinigungen aus dem Kreislaufgas der  $NH_3$ -Synthese entfällt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum katalytischen Erzeugen von Ammoniak aus einem Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch, dadurch gekennzeichnet, dass man Erdgas zusammen mit O<sub>2</sub>-reichem Gas in einen autothermen Reformier leitet, wo man bei Temperaturen im Bereich von 900 – 1200 °C, einem Druck von 40 bis 100 bar und in Gegenwart eines Spaltkatalysators ein rohes Synthesegas erzeugt, welches, trocken gerechnet, einen H<sub>2</sub>-Gehalt von 55 bis 75 Vol.-%, einen CO-Gehalt von 15 bis 30 Vol.-%, einen CO<sub>2</sub> – Gehalt von 5 bis 30 Vol.-% und ein Volumenverhältnis H<sub>2</sub> : CO von 1,6 bis 4 aufweist, dass man das rohe Synthesegas aus dem autothermen Reformier abzieht, kühlt, durch eine katalytische Konvertierung zum Umwandeln von CO in H<sub>2</sub> leitet und ein konvertiertes Synthesegas mit einem H<sub>2</sub>-Gehalt, trocken gerechnet, von mindestens 55 Vol.-% und einem CO-Gehalt von höchstens 8 Vol.-% abzieht, dass man das konvertierte Synthesegas einer mehrstufigen Gasreinigung zum Entfernen von CO<sub>2</sub>, CO und CH<sub>4</sub> unterzieht und dass man ein N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Gemisch erzeugt, welches man einer Ammoniak-Synthese zum katalytischen Erzeugen von Ammoniak zuführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den in der Ammoniak-Synthese erzeugten Ammoniak mindestens teilweise durch Umsetzen mit CO<sub>2</sub> zu Harnstoff umwandelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man in mindestens einer Gaswaschstufe CO<sub>2</sub> aus dem konvertierten Synthesegas entfernt, das entfernte CO<sub>2</sub> mindestens teilweise zum Erzeugen von Harnstoff verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, dass man CO<sub>2</sub> aus dem konvertierten Synthesegas in einer physikalischen Wäsche mit Methanol bei Temperaturen im Bereich von –70 bis –20°C entfernt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, dass das dem autothermen Reformier zugeführte O<sub>2</sub>-reiche Gas einen O<sub>2</sub>-Gehalt von mindestens 70 Vol.-% aufweist.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, dass man in der mit flüssigem Stickstoff arbeitenden Gaswaschstufe CO-haltiges Gas aus dem Synthesegas abtrennt und zur katalytischen Konvertierung leitet.
7. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, dass man das N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Gemisch in der Ammoniaksynthese durch mindestens zwei Katalysator enthaltende Reaktoren führt, wobei das N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Gemisch in einem Reaktor als Kühlmedium zum indirekten Kühlen des Katalysators dient.
8. Verfahren nach Anspruch 1 oder einen der folgenden, dadurch gekennzeichnet, dass das die Konvertierung verlassende Synthesegas ein Volumenverhältnis H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> von 2,5 – 3,0 (trocken gerechnet) aufweist.
9. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Erdgas-Strom mit einem Druck von 10 bis 100 bar in die mit flüssigem Stickstoff arbeitende Gaswaschstufe leitet und den Erdgas-Strom darin um mindestens 8 bar entspannt.

Fig.1

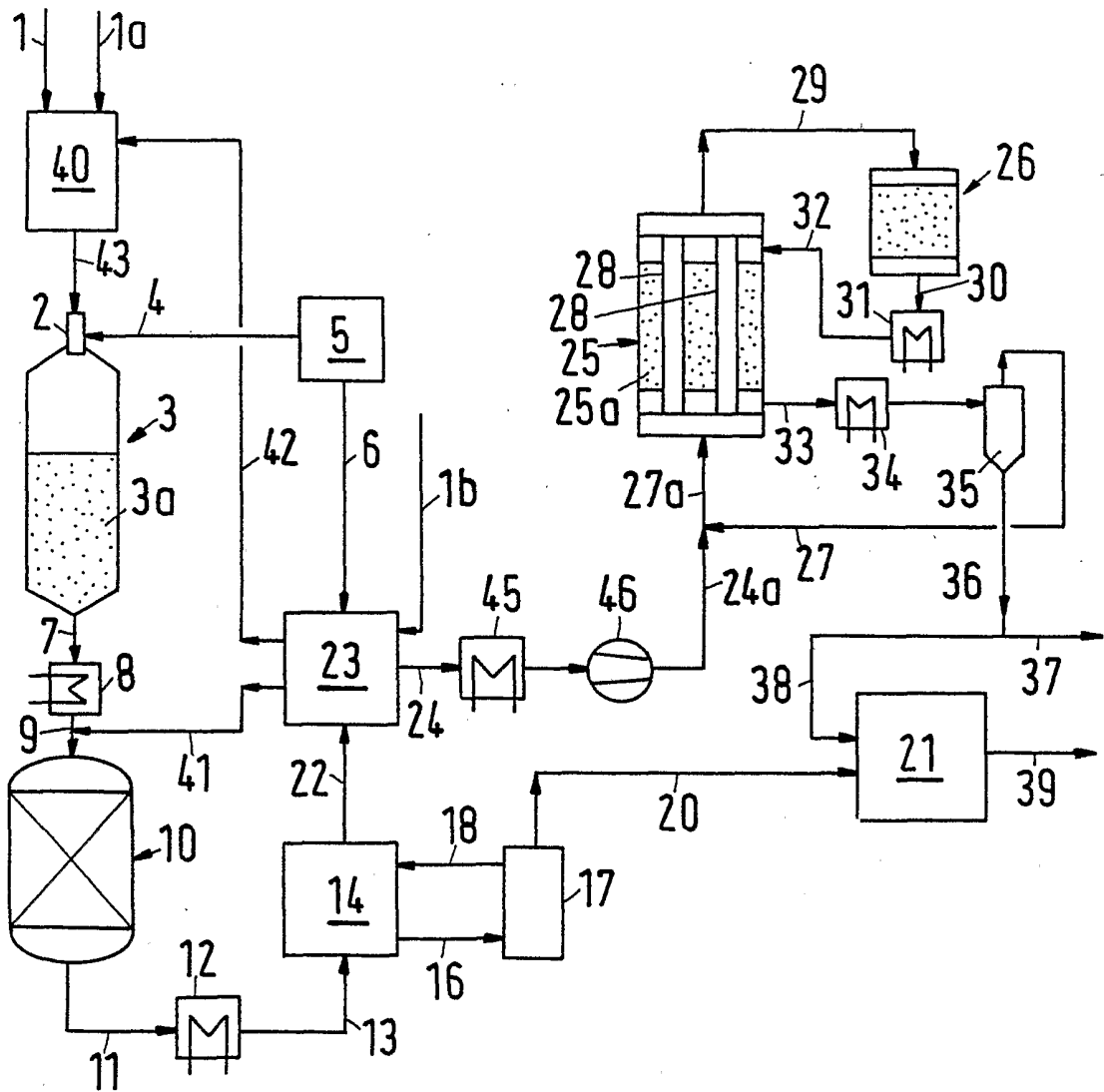
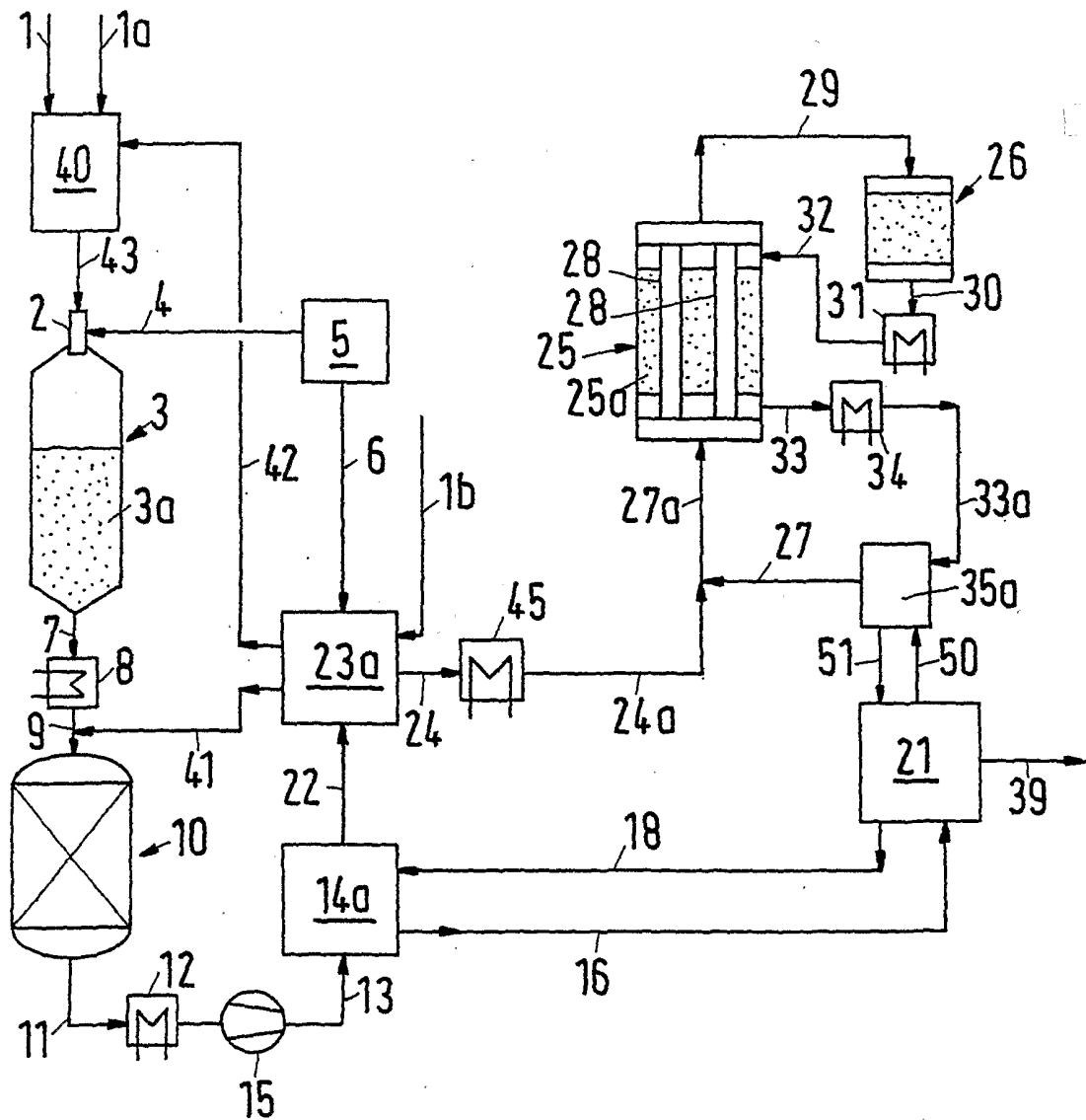


Fig.2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/12254

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01C1/04 C01B3/02 C01B3/38 C01B3/48 C01B3/52

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)

IPC 7 C01C C01B

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 048 840 A (FOSTER WHEELER LTD) 17 December 1980 (1980-12-17) page 1, line 40 -page 1, line 58 page 2, line 4 -page 2, line 25 page 2, line 117 -page 3, line 45	1,5,7,8
Y	---	2-4,6,9
X	FR 2 368 435 A (AIR LIQUIDE) 19 May 1978 (1978-05-19) page 3, line 21 -page 3, line 39 page 4, line 36 -page 6, line 23	1,5
Y	EP 0 905 127 A (UREA CASALE SA) 31 March 1999 (1999-03-31) cited in the application column 2, line 57 -column 3, line 17 claim 1	2,3
	---	-/--

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in 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 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 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.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 March 2002

Date of mailing of the international search report

14/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Besana, S



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/12254

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 307 983 A (METALLGESELLSCHAFT AG ;RUHR STICKSTOFF AG (DE)) 22 March 1989 (1989-03-22) page 1, line 1 -page 1, line 35 page 2, line 6 -page 2, line 10 page 3, line 34 -page 3, line 51 -----	3,4,6,9
P,X	WO 01 09038 A (PRICE JULIAN GRAHAM ;TINDALL BARRY ANTHONY (ZA); SASOL TECHNOLOGY) 8 February 2001 (2001-02-08) page 5, line 1 -page 5, line 11 examples -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/12254

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2048840	A	17-12-1980	AU 543957 B2	09-05-1985
			AU 5756280 A	30-10-1980
			BE 882949 A1	24-10-1980
			CA 1160844 A1	24-01-1984
			DE 3015640 A1	06-11-1980
			DK 173280 A ,B,	25-10-1980
			FR 2454998 A1	21-11-1980
			GB 2121775 A ,B	04-01-1984
			IN 154518 A1	03-11-1984
			IT 1141316 B	01-10-1986
			JP 1264874 C	27-05-1985
			JP 55144401 A	11-11-1980
			JP 59038161 B	14-09-1984
			NL 8002358 A	28-10-1980
			NO 801174 A ,B,	27-10-1980
			SE 449740 B	18-05-1987
			SE 8003073 A	25-10-1980
US 4409196 A	11-10-1983			
ZA 8002258 A	29-04-1981			
<hr/>				
FR 2368435	A	19-05-1978	FR 2368435 A1	19-05-1978
			BE 859747 A1	14-04-1978
<hr/>				
EP 0905127	A	31-03-1999	EP 0905127 A1	31-03-1999
			CN 1212951 A	07-04-1999
			DE 69708627 D1	10-01-2002
			US 6231827 B1	15-05-2001
			US 2001002245 A1	31-05-2001
<hr/>				
EP 0307983	A	22-03-1989	DE 3731055 A1	06-04-1989
			BR 8802526 A	21-03-1989
			CN 1031981 A ,B	29-03-1989
			DD 273424 A5	15-11-1989
			DE 3863260 D1	18-07-1991
			EP 0307983 A1	22-03-1989
			IN 168208 A1	16-02-1991
			PT 88512 A ,B	01-10-1988
ZA 8806880 A	30-05-1990			
<hr/>				
WO 0109038	A	08-02-2001	AU 7390900 A	19-02-2001
			WO 0109038 A2	08-02-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12254

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C01C1/04 C01B3/02 C01B3/38 C01B3/48 C01B3/52

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C01C C01B

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, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 048 840 A (FOSTER WHEELER LTD) 17. Dezember 1980 (1980-12-17) Seite 1, Zeile 40 -Seite 1, Zeile 58 Seite 2, Zeile 4 -Seite 2, Zeile 25 Seite 2, Zeile 117 -Seite 3, Zeile 45	1,5,7,8
Y	---	2-4,6,9
X	FR 2 368 435 A (AIR LIQUIDE) 19. Mai 1978 (1978-05-19) Seite 3, Zeile 21 -Seite 3, Zeile 39 Seite 4, Zeile 36 -Seite 6, Zeile 23	1,5
Y	EP 0 905 127 A (UREA CASALE SA) 31. März 1999 (1999-03-31) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 57 -Spalte 3, Zeile 17 Anspruch 1	2,3
	---	-/--

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\* älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. März 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/03/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Besana, S

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12254

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 307 983 A (METALLGESELLSCHAFT AG ;RUHR STICKSTOFF AG (DE)) 22. März 1989 (1989-03-22) Seite 1, Zeile 1 -Seite 1, Zeile 35 Seite 2, Zeile 6 -Seite 2, Zeile 10 Seite 3, Zeile 34 -Seite 3, Zeile 51 -----	3,4,6,9
P,X	WO 01 09038 A (PRICE JULIAN GRAHAM ;TINDALL BARRY ANTHONY (ZA); SASOL TECHNOLOGY) 8. Februar 2001 (2001-02-08) Seite 5, Zeile 1 -Seite 5, Zeile 11 Beispiele -----	1

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12254

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2048840	A	17-12-1980	AU 543957 B2 09-05-1985
			AU 5756280 A 30-10-1980
			BE 882949 A1 24-10-1980
			CA 1160844 A1 24-01-1984
			DE 3015640 A1 06-11-1980
			DK 173280 A ,B, 25-10-1980
			FR 2454998 A1 21-11-1980
			GB 2121775 A ,B 04-01-1984
			IN 154518 A1 03-11-1984
			IT 1141316 B 01-10-1986
			JP 1264874 C 27-05-1985
			JP 55144401 A 11-11-1980
			JP 59038161 B 14-09-1984
			NL 8002358 A 28-10-1980
			NO 801174 A ,B, 27-10-1980
			SE 449740 B 18-05-1987
			SE 8003073 A 25-10-1980
			US 4409196 A 11-10-1983
			ZA 8002258 A 29-04-1981
FR 2368435	A	19-05-1978	FR 2368435 A1 19-05-1978
			BE 859747 A1 14-04-1978
EP 0905127	A	31-03-1999	EP 0905127 A1 31-03-1999
			CN 1212951 A 07-04-1999
			DE 69708627 D1 10-01-2002
			US 6231827 B1 15-05-2001
			US 2001002245 A1 31-05-2001
EP 0307983	A	22-03-1989	DE 3731055 A1 06-04-1989
			BR 8802526 A 21-03-1989
			CN 1031981 A ,B 29-03-1989
			DD 273424 A5 15-11-1989
			DE 3863260 D1 18-07-1991
			EP 0307983 A1 22-03-1989
			IN 168208 A1 16-02-1991
			PT 88512 A ,B 01-10-1988
			ZA 8806880 A 30-05-1990
WO 0109038	A	08-02-2001	AU 7390900 A 19-02-2001
			WO 0109038 A2 08-02-2001