

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202090362** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2020.05.18

(22) Дата подачи заявки
2018.07.20

(51) Int. Cl. *C01B 3/02* (2006.01)
C01B 3/04 (2006.01)
C01C 1/04 (2006.01)
C25B 1/04 (2006.01)
C01B 3/38 (2006.01)
C01B 13/02 (2006.01)
C07C 29/151 (2006.01)

(54) **СПОСОБ СОВМЕСТНОГО ПАРАЛЛЕЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА И АММИАКА**

(31) **РА 2017 00425; РА 2017 00522; РА 2018 00237; РА 2018 00351; РА 2018 00345; РА 2018 00352**

(32) **2017.07.25; 2017.09.25; 2018.05.28; 2018.07.06; 2018.07.06; 2018.07.06**

(33) **DK**

(86) **PCT/EP2018/069790**

(87) **WO 2019/020520 2019.01.31**

(71) Заявитель:
ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
Хан Пат А. (DK)

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(57) Способ совместного параллельного производства метанола и аммиака на основании автотермического риформинга с использованием обогащенного кислородом воздуха, полученного путем электролиза воды и воздухоразделения, и производства аммиака с использованием водорода, полученного путем электролиза воды, и азота, полученного в ходе воздухоразделения.

A1

202090362

202090362

A1

Способ совместного параллельного производства метанола и аммиака

Настоящее изобретение относится к совместному параллельному производству метанола и аммиака. В частности, настоящее изобретение основано на электролизе воды для получения водорода и кислорода и воздухоразделении для получения азота и кислорода. Кислород, полученный путем электролиза и воздухоразделения, используют для получения синтез-газа для производства метанола путем автотермического парового риформинга углеводородного сырья, а азот, полученный в ходе воздухоразделения, и водород, полученный путем электролиза, на параллельной стадии способа используют для синтеза аммиака.

В ходе обычного процесса синтеза метанола синтез-газ, как правило, получают с использованием так называемого процесса двухэтапного риформинга. В ходе процесса двухэтапного риформинга десульфуризованное углеводородное сырье, как правило, природный газ, подвергают первичному риформингу в реакторе первичного парового риформинга метана (ПРМ), а затем в адиабатическом реакторе вторичного парового риформинга путем частичного окисления водорода и углеводородов и адиабатического парового риформинга остаточных количеств углеводородов с этапа частичного окисления. Адиабатический вторичный риформер работает с использованием практически чистого кислорода на этапе частичного окисления. Практически чистый кислород, как правило, поступает из воздухоразделительной установки (ВРУ).

В качестве альтернативы, для получения синтез-газа с помощью процесса двухэтапного риформинга может быть использован отдельный реактор ПРМ или отдельный реактор автотермического риформинга.

Независимо от того, используют ли отдельный реактор ПРМ, двухэтапный риформинг или отдельный АТР, полученный газ будет содержать водород, монооксид углерода и диоксид углерода, а также другие компоненты, обычно включающие метан и пар.

Традиционный способ получения синтез-газа для производства аммиака заключается в эндотермическом паровом риформинге углеводородного сырья, которое может представлять собой природный газ или высшие углеводороды, в трубчатом паровом риформере с огневом подогревом путем контактирования с

катализатором парового риформинга. Затем газ, прошедший первичный риформинг, подают во вторичный адиабатический риформер, где происходит частичное окисление части водорода и остаточных количеств углеводородов в газе, прошедшем первичный риформинг, с использованием технологического воздуха, обогащенного кислородом, в присутствии катализатора вторичного риформинга. Из вторичного риформера отводят неочищенный синтез-газ, содержащий водород, азот, монооксид углерода и диоксид углерода, образовавшийся в ходе вышеуказанных реакций парового риформинга сырья, и азот, который вводят в газ посредством добавления воздуха на стадии вторичного риформинга.

В последнее время, для получения синтез-газа для производства аммиака рассматривается возможность использования сочетания электролиза воды для получения водорода и разделения воздуха для получения азота. Полученные таким образом водород и азот смешивают в стехиометрических отношениях с образованием синтез-газа для производства аммиака. Однако проблема с сочетанием электролиза и разделения воздуха заключается в том, что кислород образуется в качестве побочного продукта как при электролизе, так и при разделении воздуха, что бесполезно при синтезе аммиака и может рассматриваться как энергопотеря.

Современные способы совместного производства метанола и аммиака включают, как правило, параллельные процессы, в которых используют общую секцию риформинга для получения синтез-газа, который разделяют на отдельные параллельные потоки, один из которых используют для синтеза метанола, а другой – для синтеза аммиака. Совместное производство метанола и аммиака может также осуществляться последовательно или поэтапно, когда вначале осуществляют конверсию синтез-газа, полученного в секции риформинга, в метанол, а непрореагировавший газ, содержащий оксиды углерода и водород, затем используют для синтеза аммиака. В зависимости от необходимого соотношения метанольного продукта и аммиачного продукта требуется этап конверсии водяного газа и/или удаления диоксида углерода потока синтез-газа, в результате чего происходит выброс CO_2 в атмосферу, а также необходимость инвестиций в дорогостоящее и сложное оборудование для осуществления реакции конверсии оксида углерода в диоксид углерода и/или удаления диоксида углерода.

Настоящее изобретение основано на сочетании автотермического парового риформинга с использованием кислорода, полученного путем электролиза воды и из воздуходелительной установки (ВРУ) при частичном окислении углеводородного сырья в ходе процесса автотермического риформинга. Водород, полученный путем электролиза, и азот, полученный в ВРУ, в параллельном процессе используют для синтеза аммиака.

Таким образом, настоящее изобретение относится к способу совместного параллельного производства метанола и аммиака, включающему следующие этапы:

- (a) предоставление углеводородного сырья;
- (b) приготовление отдельного потока водорода и отдельного потока кислорода путем электролиза воды;
- (c) приготовление отдельного потока кислорода и отдельного потока азота путем воздуходеления;
- (d) подачу, по меньшей мере, части отдельного потока кислорода с этапа (b), и, по меньшей мере, части отдельного потока кислорода с этапа (c) в автотермический риформер;
- (e) автотермический риформинг в автотермическом риформере углеводородного сырья с этапа (a), с получением синтез-газа для производства метанола, содержащего водород и оксиды углерода;
- (f) конверсию синтез-газа для производства метанола, с получением неочищенного метанола на этапе синтеза метанола, и параллельно
- (g) подачу, по меньшей мере, части отдельного потока водорода с этапа (b) и отдельного потока азота с этапа (c) в контур синтеза аммиака, и конверсию потока азота и водорода, с получением аммиака.

Синтез-газ для производства метанола предпочтительно имеет состав, соответствующий так называемому модулю ($M=(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$) 1,9 - 2,2 или более предпочтительно немного больше 2 (например, 2,0 - 2,1). В зависимости от состава углеводородного сырья, модуль в синтез-газе для производства метанола с этапа автотермического риформинга может быть ниже предпочтительного значения. При таких обстоятельствах к синтез-газу может быть добавлена часть водорода, полученного в результате электролиза воды, для регулирования предпочтительного значения модуля.

Таким образом, в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения модуль ($M=(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$) в синтез-газе для производства метанола с этапа (e) регулируют до значения в диапазоне 1,9 - 2,2 путем добавления части отдельного потока водорода с этапа (b) в синтез-газ для производства метанола с этапа (e).

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения весь поток водорода, полученного путем электролиза, или его часть подают вместе с азотом из воздуходелительной установки во всасывающую секцию компрессора подпиточного газа в контуре синтеза аммиака в количестве, достаточном для обеспечения молярного отношения водорода к азоту 2,7 - 3,3 в синтез-газе для производства аммиака, полученном на этапе (g).

Преимущества способа по настоящему изобретению, по существу, заключаются в отсутствии потерь или незначительных потерях энергии при электролизе воды и воздуходелении, а также в уменьшении масштабов ВРУ из-за того, что часть кислорода, используемого при автотермическом риформинге, получена путем электролиза воды.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения электроэнергию для электролиза воды и/или воздуходеления получают из возобновляемых источников, что ведет к дополнительному преимуществу снижения выбросов CO_2 .

Формула изобретения

1. Способ совместного параллельного производства метанола и аммиака, включающий следующие этапы:

- (a) предоставление углеводородного сырья;
- (b) приготовление отдельного потока водорода и отдельного потока кислорода путем электролиза воды;
- (c) приготовление отдельного потока кислорода и отдельного потока азота путем воздухоразделения;
- (d) подачу, по меньшей мере, части отдельного потока кислорода с этапа (b), и, по меньшей мере, части отдельного потока кислорода с этапа (c) в автотермический риформер;
- (e) автотермический риформинг в автотермическом риформере углеводородного сырья с этапа (a), с получением синтез-газа для производства метанола, содержащего водород и оксиды углерода;
- (f) конверсию синтез-газа для производства метанола, с получением неочищенного метанола на этапе синтеза метанола; и параллельно
- (g) подачу, по меньшей мере, части отдельного потока водорода с этапа (b) и отдельного потока азота с этапа (c) в контур синтеза аммиака, и конверсию потока азота и водорода, с получением аммиака.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что модуль $(M=(H_2-CO_2)/(CO+CO_2))$ в синтез-газе для производства метанола с этапа (e) регулируют до значения в диапазоне 1,9 - 2,2 путем добавления части отдельного потока водорода с этапа (b) в синтез-газ для производства метанола с этапа (e).

3. Способ по п. 1 или 2, **отличающийся тем**, что отдельный поток водорода с этапа (b) и отдельный поток азота с этапа (c) подают в контур синтеза аммиака, в количестве, достаточном для обеспечения молярного отношения водорода к азоту 2,7 - 3,3.

4. Способ по любому из пп. 1 - 3, **отличающийся тем**, что электролиз воды и/или воздухоразделение осуществляют с помощью возобновляемых источников энергии.