

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202090363 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.05.19

(22) Дата подачи заявки
2018.07.20

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

(54) СПОСОБ СОВМЕСТНОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА И АММИАКА

(31) PA 2017 00425; PA 2017 00522; PA 2018
00237; PA 2018 00351; PA 2018 00345;
PA 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/EP2018/069793
(87) WO 2019/020522 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 производства метанола и аммиака на основе первичного парового риформинга углеводородного сырья и адиабатического вторичного риформинга с использованием обогащенного кислородом воздуха, полученного путем электролиза воды.

A1

202090363

202090363

A1

Способ совместного производства метанола и аммиака

Настоящее изобретение относится к совместному производству метанола и аммиака. В частности, изобретение основано на электролизе воды и паровом риформинге газообразного углеводородного сырья при получении оксида углерода, водорода и азотсодержащего синтез-газа, который на первой стадии способа подвергают синтезу метанола, а на второй стадии подвергают синтезу 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 том, что углеводородное сырье, представляющее собой природный газ или высшие углеводороды, подвергают реакциям эндотермического парового риформинга в трубчатом паровом риформере с огневым 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 реакция сдвига водяного газа и/или удаление 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 первичного и вторичного парового риформинга с использованием кислорода, полученного путем электролиза воды при частичном окислении углеводородного сырья в ходе процесса вторичного парового риформинга. Водород, полученный в ходе электролиза, используют для регулирования молярного отношения водород/азот в газе, выходящем с этапа синтеза метанола, чтобы получить синтез-газ для производства аммиака приблизительно в стехиометрическом отношении, необходимом для производства аммиака, а также для получения дополнительных количеств синтез-газа.

По сравнению со способами, известными из уровня техники, в которых используют электролиз воды для получения водорода и воздухоразделение для получения азота, в настоящем изобретении для частичного окисления во вторичном риформере предпочтительно используют кислородный продукт, полученный в результате электролиза воды, таким образом, отсутствует необходимость в использовании затратной и энергоемкой ВРУ в способе согласно изобретению.

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

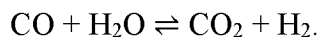
- (a) предоставление углеводородного сырья;
- (b) приготовление отдельного потока водорода и отдельного потока кислорода путем электролиза воды;
- (c) первичный паровой риформинг углеводородного сырья, предоставленного на этапе (a), с получением газа, прошедшего первичный паровой риформинг;
- (d) предоставление технологического воздуха для использования на этапе вторичного риформинга путем обогащения атмосферного воздуха с использованием отдельного потока кислорода с этапа (b);
- (e) вторичный риформинг газа, прошедшего первичный паровой риформинг на этапе (c), с использованием обогащенного кислородом воздуха, с получением потока технологического газа, содержащего водород, азот, оксиды углерода;
- (f) подачу, по меньшей мере, части отдельного потока водорода с этапа (b) в поток технологического газа, полученный на этапе (e), или, при

необходимости, в поток технологического газа после реакции сдвига и/или удаления диоксида углерода;

- (g) каталитическую конверсию оксидов углерода и части водорода, содержащегося в потоке технологического газа, на прямоточном этапе синтеза метанола и отвод выходящего потока, содержащего метанол, и газового выходящего потока, содержащего непрореагировавшие оксиды углерода, водород и азот;
- (h) очистку выходящего газового потока с этапа (g) и получение синтез-газа для производства аммиака, содержащего водород и азот; и
- (i) каталитическую конверсию азота и водорода в синтез-газе для производства аммиака на этапе синтеза аммиака и отвод выходящего потока, содержащего аммиак.

Синтез метанола в условиях отсутствия диоксида углерода осуществляют в соответствии со следующей реакцией: $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$. С другой стороны, в условиях присутствия диоксида углерода метанол получают в соответствии со следующей реакцией: $\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$. Как видно из последней реакции синтеза метанола, из-за более низкого молярного отношения CO/CO_2 в синтез-газе для синтеза метанола требуется большее количество водорода.

Таким образом, в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения количество водорода в технологическом газе повышается за счет того, что, по меньшей мере, часть потока технологического газа, полученного на этапе (e), подвергают одной или более реакциям сдвига водяного газа, при этом монооксид углерода реагирует с диоксидом углерода и водородом в соответствии со следующей реакцией:



В идеальном случае, технологический газ для синтеза метанола представляет собой газ с наибольшим возможным молярным отношением CO/CO_2 .

Таким образом, в соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения осуществляют удаление, по меньшей мере, части диоксида углерода из потока технологического газа, полученного на этапе (e), или из потока технологического газа, прошедшего реакцию сдвига водяного газа.

Удаление диоксида углерода может осуществляться с использованием физических или химических способов, известных из уровня техники.

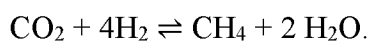
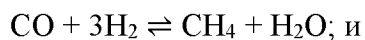
Стадию синтеза метанола предпочтительно проводят с использованием обычных способов путем прохождения технологического газа при высоком давлении и высоких температурах, например, при 60 - 150 бар и при 150 - 300°C, через, по меньшей мере, один реактор синтеза метанола, содержащий, по меньшей мере, один неподвижный слой катализатора синтеза метанола. Особенно предпочтительно применяют реактор синтеза метанола, представляющий собой реактор с неподвижным слоем, охлаждение которого осуществляют с помощью соответствующего охладителя, такого как кипящая вода, например, с использованием кипящего водяного реактора (КВР).

Для обеспечения необходимого давления синтеза метанола технологический газ сжимают с помощью компрессора, расположенного перед, по меньшей мере, одним реактором синтеза метанола.

Соответственно, в соответствии с настоящим изобретением секция синтеза метанола и аммиака может работать при одинаковом давлении, например, при 130 бар, что подразумевает, что сжатие технологического газа необходимо лишь для обеспечения давления синтеза перед этапом синтеза метанола, а дальнейшее сжатие после синтеза метанола не требуется.

Поток газообразного водорода, полученного в ходе электролиза воды, подают во всасывающую секцию компрессора технологического газа перед реактором синтеза метанола в количестве, обеспечивающем молярное отношение водорода к азоту 2,7 - 3,3 в выходящем газообразном потоке с этапа синтеза метанола.

Перед тем, как выходящий газообразный поток проходит через контур синтеза аммиака, предпочтительно осуществляют очистку выходящего газообразного потока путем удаления оставшихся количеств монооксида углерода и диоксида углерода, предпочтительно путем метанирования в соответствии со следующими реакциями:



Этап очистки также может быть основан на криогенных методах, как, например, так называемый cold-box-процесс («холодный ящик»), который также может быть использован для регулирования молярного отношения N_2/H_2 путем удаления избыточного N_2 .

Преимуществами способа по настоящему изобретению являются существенно меньшее потребление углеводородного сырья (природного газа) и технологического воздуха, а также меньшая эмиссия CO_2 в газообразных продуктах горения при огневом подогреве первичного парового риформера при той же скорости производства метанола и более высокой скорости производства аммиака по сравнению с обычным способом без электролиза, как показано в сравнительной таблице ниже.

Сравнительная таблица

Технология получения синтез-газа	Потребление исходного природного газа ($H_m^3/ч.$)	Потребление топливного природного газа ($H_m^3/ч.$)	Потребление воздуха ($H_m^3/ч.$)	Производство CH_3OH (метр. т/сут)	Производство NH_3 (метр. т/сут)	Энергия для электролиза (МВт)	CO_2 в газообразных продуктах горения ($H_m^3/ч.$)
Известный уровень техники	45330	15392	22387	1350	415	0	23104
Согласно изобретению	43607	11531	20328	1350	459	74	17348

Эффективность электролиза составляет 60%

Формула изобретения

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

- (a) предоставление углеводородного сырья;
- (b) приготовление отдельного потока водорода и отдельного потока кислорода путем электролиза воды;
- (c) первичный паровой риформинг углеводородного сырья, предоставленного на этапе (a), с получением газа, прошедшего первичный паровой риформинг;
- (d) предоставление технологического воздуха для использования на этапе вторичного риформинга путем обогащения атмосферного воздуха с использованием отдельного потока кислорода с этапа (b);
- (e) вторичный риформинг газа, прошедшего первичный паровой риформинг на этапе (c), с использованием обогащенного кислородом воздуха, с получением потока технологического газа, содержащего водород, азот, оксиды углерода;
- (f) подачу, по меньшей мере, части отдельного потока водорода с этапа (b) в поток технологического газа, полученный на этапе (e), или, при необходимости, в поток технологического газа после реакции сдвига и/или удаления диоксида углерода;
- (g) каталитическую конверсию оксидов углерода и части водорода, содержащегося в потоке технологического газа, на прямоточном этапе синтеза метанола и отвод выходящего потока, содержащего метанол, и газового выходящего потока, содержащего непрореагировавшие оксиды углерода, водород и азот;
- (h) очистку выходящего газового потока с этапа (g) и получение синтез-газа для производства аммиака, содержащего водород и азот; и
- (i) каталитическую конверсию азота и водорода в синтез-газе для производства аммиака на этапе синтеза аммиака и отвод выходящего потока, содержащего аммиак.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что, по меньшей мере, часть потока технологического газа с этапа (е) подвергают одной или более реакциям сдвига водяного газа.

3. Способ по п. 1 или 2, **отличающийся тем**, что, по меньшей мере, часть потока технологического газа с этапа (е) подвергают удалению диоксида углерода.

4. Способ по любому из пп. 1 - 3, **отличающийся тем**, что очистка выходящего газового потока на этапе (h) включает метанирование.

5. Способ по любому из пп. 1 - 3, **отличающийся тем**, что очистка выходящего газового потока на этапе (h) включает криогенный процесс.

6. Способ по любому из пп. 1 - 5, **отличающийся тем**, что электролиз воды на этапе (b) осуществляют с помощью возобновляемых источников энергии.