

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202292187** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2022.12.13

(22) Дата подачи заявки
2021.02.24

(51) Int. Cl. *C01B 3/02* (2006.01)
C01B 3/38 (2006.01)
C01C 1/04 (2006.01)
C07C 29/151 (2006.01)
C07C 273/04 (2006.01)

(54) **СОВМЕСТНОЕ ПРОИЗВОДСТВО МЕТАНОЛА, АММИАКА И МОЧЕВИНЫ**

(31) PA 2020 00256

(32) 2020.02.28

(33) DK

(86) PCT/EP2021/054517

(87) WO 2021/170625 2021.09.02

(71) Заявитель:
ТОПСЕЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:

Чернехов Эмиль Андреас (SE), Хан
Пат А. (DK)

(74) Представитель:

Беляева Е.Н. (BY)

(57) Изобретение касается последовательного и однократного (однопроходного) способа совместного производства метанола и аммиака, а также конверсии по меньшей мере части аммиака в мочевины путем реакции аммиака с диоксидом углерода, собранным из газообразных продуктов горения первичной установки риформинга, вместе с диоксидом углерода, отделенным от газа, прошедшего риформинг, на этапе удаления диоксида углерода.

202292187
A1

202292187

A1

Совместное производство метанола, аммиака и мочевины

Настоящее изобретение относится к способу совместного производства метанола, аммиака и мочевины из углеводородного сырья с пониженными выбросами диоксида углерода в атмосферу и гибким регулированием количества метанола, аммиака и мочевины, которые получают из сырья. В частности, изобретение касается последовательного и однократного (однопроходного) способа совместного производства метанола и аммиака, а также конверсии, по меньшей мере, части аммиака в мочевины путем реакции аммиака с диоксидом углерода, собранным из газообразных продуктов горения первичной установки риформинга, вместе с диоксидом углерода, отделенным от газа, прошедшего риформинг, на этапе удаления диоксида углерода.

Современные способы совместного производства метанола и аммиака включают, как правило, параллельные способы, 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 используют 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 азот и водород, затем используют для синтеза аммиака.

В первом аспекте настоящего изобретения предусмотрен способ последовательного совместного производства метанола, аммиака и мочевины, который позволяет гибко регулировать количество метанола, аммиака и мочевины из заданного количества углеводорода и который в то же время обеспечивает возможность минимальных выбросов диоксида углерода в атмосферу.

В способе совместного производства выпускается метанол и аммиак, который может использоваться для дальнейшего производства мочевины вместе с CO_2 . Из способа совместного производства может извлекаться CO_2 , что впоследствии приведет к ограничению объемов выпуска метанола (поскольку метанол производится из оксидов углерода и водорода). Чтобы обеспечить соответствие потребностям производства, нами было обнаружено, что

дополнительное восстановление CO_2 на стороне газообразных продуктов горения может удовлетворить потребность в CO_2 и снизить его выбросы. Затем способ можно регулировать, чтобы удовлетворить потребность в метаноле и в мочевины (аммиаке).

Таким образом, настоящее изобретение представляет собой способ совместного производства метанола, аммиака и мочевины из углеводородного сырья, включающий следующие стадии:

- a) первичный и вторичный паровой риформинг углеводородного сырья и получение выходящего потока, прошедшего паровой риформинг, содержащего водород, азот, монооксид углерода и диоксид углерода;
- b) передача части выходящего потока, прошедшего паровой риформинг, с этапа a) на стадию удаления диоксида углерода с получением выходящего потока с пониженным содержанием диоксида углерода;
- c) пропускание оставшейся части выходящего потока, прошедшего паровой риформинг, в обход стадии удаления диоксида углерода и объединение выходящего потока, отведенного с этапа b), с частью выходящего потока, прошедшего паровой риформинг, пропущенной в обход стадии удаления диоксида углерода, с получением синтез-газа для производства метанола, содержащего водород, азот, а также монооксид углерода и диоксид углерода;
- d) добавление водорода, извлеченного из осуществляемой далее по ходу процесса стадии синтеза аммиака, к синтез-газу для производства метанола, полученному на этапе (c);
- e) каталитическая конверсия синтез-газа для производства метанола на этапе однократного синтеза метанола и отвод жидкого выходящего потока, содержащего метанол, а также газообразного выходящего потока, содержащего азот и водород;
- f) каталитическая конверсия выходящего потока газа, отводимого на этапе (e), в аммиак на стадии синтеза аммиака; и
- g) конверсия, по меньшей мере, части аммиака с этапа e) в мочевины посредством реакции с диоксидом углерода, удаленным на этапе (b), вместе с диоксидом углерода, содержащимся в газообразном

продукте горения, который был извлечен из первичного парового риформинга на этапе (а).

При использовании по тексту настоящего документа, термин «первичный риформинг» означает риформинг, осуществляемый в обычной установке парового риформинга метана (SMR), т.е. в трубчатом риформере с обогревом, необходимым для эндотермического риформинга, обеспечиваемого теплотой излучения от горелок, таких как горелки, установленные вдоль стен трубчатого риформера.

При использовании по тексту настоящего документа, выражение «вторичный риформинг» означает риформинг, осуществляемый в автотермическом риформере или в реакторе частичного каталитического окисления с использованием воздуха или воздуха, обогащенного кислородом.

В рамках способа по изобретению количество производимого метанола регулируется количеством диоксида углерода, пропущенного в обход стадии его удаления. Увеличение количества диоксида углерода в синтез-газе для производства метанола с пропущенным в обход стадии удаления диоксидом углерода приводит к увеличению объемов выпуска метанола и наоборот.

Чтобы обеспечить необходимое количество водорода при добавлении диоксида углерода в синтез-газ для производства метанола, водород, извлеченный из стадии синтеза аммиака, необходимо добавить в синтез-газ, предпочтительно в количестве, обеспечивающем значение модуля $M = (H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$, равное, по меньшей мере, 2,5, например, 2,5 - 10.

Извлечение водорода из синтеза аммиака обеспечивает дополнительное преимущество, связанное с минимизацией размера первичной установки риформинга и с повышением коэффициента полезного использования диоксида углерода в газообразных продуктах горения из горелок установки риформинга благодаря тому, что для работы минимизированной установки риформинга необходимо меньше тепла.

В одном из вариантов осуществления изобретения количество водорода в выходящем потоке, прошедшем риформинг, можно еще лучше отрегулировать посредством реакции конверсии водяного газа.

Предпочтительно, количество водорода, добавляемого к синтез-газу для производства метанола на этапе (d), регулируют таким образом, что значение модуля М составляет, по меньшей мере, 2,5, например, 2,5 - 10.

В настоящем изобретении образованный в горелках диоксид углерода предпочтительно используют при получении мочевины, за счет чего снижают объемы выбросов диоксида углерода в процессе.

Количество диоксида углерода, извлеченного из газообразных продуктов горения горелки, а также со стадии удаления диоксида углерода, регулируется с учетом необходимого объема производства мочевины.

Вышеуказанные меры позволяют обеспечить гибкий выпуск метанола, аммиака и мочевины в зависимости от фактической потребности производителя.

Способ по настоящему изобретению позволяет непосредственно использовать реакции, управляющие риформингом, синтезом метанола и аммиака, в результате чего метанол и аммиак можно производить совместно без сброса больших объемов диоксида углерода, который улавливается из синтез-газа. Оксиды углерода, полученные из способа, могут быть в полном объеме использованы для производства метанола и мочевины.

Удаление части диоксида углерода, который содержится в выходящем потоке, прошедшем паровой риформинг, обычно обеспечивается с помощью очень дорогостоящих стадий удаления CO₂ в виде промывки кислотных газов, как, например, обычные процессы промывки МДЭА и карбонатом.

Таким образом, еще одним преимуществом изобретения является уменьшение количества удаляемого диоксида углерода при пропускании части выходящего потока, прошедшего паровой риформинг, в обход стадии удаления.

Способ может включать дополнительные параллельные способы производства метанола. Это означает, что один или более дополнительных способов производства метанола могут выполняться параллельно на этапе синтеза метанола в рамках способа по изобретению. Параллельный один, два, три или более параллельных способов производства метанола могут быть объединены между собой одной или более линиями синтез-газа.

Таким образом, в соответствии с вариантом осуществления изобретения, этап однократного синтеза метанола выполняют на параллельных линиях производства метанола.

При использовании по тексту настоящего документа, выражение «этап однократного синтеза метанола» означает, что метанол производится, по меньшей мере, в одном каталитическом реакторе, работающем по конфигурации с однократным проходом, т.е. без значительной рециркуляции (не более 5%, т.е. менее 5%, часто 0%) объёмного расхода любого газа, произведённого путём синтеза метанола, по меньшей мере, в одном реакторе метанола на стадии синтеза метанола, в частности, выходящего газа, содержащего водород и непрореагировавшие оксиды углерода.

Способ настоящего изобретения безвреден для окружающей среды, так как не производит выбросы CO_2 , полученные из синтез-газа метанола и аммиака, в окружающую среду. Почти весь монооксид углерода (и диоксид углерода), производимый в данном способе, используют для синтеза метанола и мочевины.

Этап синтеза метанола предпочтительно осуществляют с использованием обычных способов путем проведения технологического газа при высоком давлении и высоких температурах, например, при 60 - 150 бар, предпочтительно 120 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).

В частном варианте осуществления изобретения стадию синтеза метанола на этапе (е) выполняют путём передачи синтез-газа через один реактор с кипящей водой и, следовательно, через адиабатический реактор с неподвижным слоем, или путём передачи синтез-газа через последовательность реакторов с кипящей водой и, следовательно, через адиабатический реактор с неподвижным слоем.

Так как стадия синтеза метанола является однократной, отсутствует необходимость в рециркуляции части основной доли из сепаратора

адиабатического реактора с неподвижным слоем обратно в первый реактор метанола на стадии синтеза метанола.

Когда количество монооксида углерода в газовом потоке, выходящем из стадии синтеза метанола на этапе (е), превышает количество, приемлемое для использования на стадии синтеза аммиака, выходящий поток пропускают через стадию метанизации для удаления монооксида углерода посредством реакции с метаном.

Таким образом, в варианте осуществления изобретения способ включает дополнительную стадию подачи газа, выходящего с этапа d), для вступления в реакцию метанизации в точке по ходу процесса перед этапом (е).

При необходимости, на этапе (е) синтез-газ аммиака из этапа метанизации, содержащий правильные пропорции водорода и азота (предпочтительно при молярном отношении $H_2:N_2$ на уровне 3:1), дополнительно передают через компрессор для получения необходимого давления синтеза аммиака, такого как 120 - 200 бар, предпочтительно около 130 бар. Затем аммиак производят обычным способом с использованием контура синтеза аммиака. Отходы, содержащие аммиак, также содержат водород, азот и инертные компоненты, такие как метан и аргон. Из потока, содержащего аммиак, можно выделить аммиак в жидком виде путем конденсации и последующей сепарации. Предпочтительно, поток отходящего газа, содержащий водород, азот и метан, извлекают из синтеза аммиака, а также поток, содержащий водород (> 90 об.% H_2). Данные потоки могут, например, быть получены в блоке получения продувочного газа. Данный поток водорода добавляют к стадии синтеза метанола, например, путём соединения с газом синтеза метанола. Рециркуляция данного потока, содержащего водород, позволяет достичь большей эффективности в способе, так как применимый водород используют в синтезе метанола и последующем синтезе аммиака, вместо того, чтобы просто использовать в качестве топлива.

Формула изобретения

1. Способ совместного производства метанола, аммиака и мочевины из углеводородного сырья, включающий следующие стадии:

- a) первичный и вторичный паровой риформинг углеводородного сырья и получение выходящего потока, прошедшего паровой риформинг, содержащего водород, азот, монооксид углерода и диоксид углерода;
- b) передача части выходящего потока, прошедшего паровой риформинг, с этапа a) на стадию удаления диоксида углерода с получением выходящего потока с пониженным содержанием диоксида углерода;
- c) пропускание оставшейся части выходящего потока, прошедшего паровой риформинг, в обход стадии удаления диоксида углерода и объединение выходящего потока, отведенного с этапа b), с частью выходящего потока, прошедшего паровой риформинг, пропущенной в обход стадии удаления диоксида углерода, с получением синтез-газа для производства метанола, содержащего водород, азот, а также монооксид углерода и диоксид углерода;
- d) добавление водорода, извлеченного из осуществляемой далее по ходу процесса стадии синтеза аммиака, к синтез-газу для производства метанола, полученному на этапе (c);
- e) каталитическая конверсия синтез-газа для производства метанола на этапе однократного синтеза метанола и отвод жидкого выходящего потока, содержащего метанол, а также газообразного выходящего потока, содержащего азот и водород;
- f) каталитическая конверсия выходящего потока газа, отводимого на этапе (e), в аммиак на стадии синтеза аммиака; и
- g) конверсия, по меньшей мере, части аммиака с этапа e) в мочевину посредством реакции с диоксидом углерода, удаленным на этапе (b), вместе с диоксидом углерода, содержащимся в газообразном продукте горения, который был извлечен из первичного парового риформинга на этапе (a).

2. Способ по п. 1, включающий дополнительный этап стадию, поток, прошедший паровой риформинг, с этапа а) подвергают реакции конверсии водяного газа.

3. Способ по п. 1 или 2, включающий дополнительную стадию, на которой выходящий газ с этапа d) подвергают реакции метанизации по ходу процесса перед этапом (е).

4. Способ по любому из пп. 1 - 3, **отличающийся тем**, что количество водорода, добавляемого к синтез-газу для производства метанола на этапе (d), регулируют таким образом, что значение модуля М составляет, по меньшей мере, 2,5, например, 2,5 - 10.

5. Способ по любому из пп. 1 - 4, **отличающийся тем**, что этап однократного синтеза метанола осуществляют на параллельных линиях производства метанола.