(19) Евразийское патентное ведомство

(11) 024553 (13) B1

# (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
**2016.09.30**

(21) Номер заявки
**201491322**

(22) Дата подачи заявки
**2012.12.21**

(51) Int. Cl. ***C01B 3/02*** (2006.01)
***C01B 3/34*** (2006.01)
***C01B 3/38*** (2006.01)
***C07C 29/151*** (2006.01)
***C07C 1/04*** (2006.01)
***C07C 1/12*** (2006.01)
***C07C 273/04*** (2006.01)

## (54) СОВМЕСТНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАНОЛА И МОЧЕВИНЫ

(31) **PA2012 00008**
(32) **2012.01.04**
(33) **DK**
(43) **2014.12.30**
(86) **PCT/EP2012/076667**
(87) **WO 2013/102589 2013.07.11**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ХАЛЬДОР ТОПСЁЭ А/С (DK)**

(72) Изобретатель:
**Даль Пер Юль (DK)**

(74) Представитель:
**Беляева Е.Н. (BY)**

(56) WO-A1-2011020618
US-A1-2007299144
US-A1-2002098132

(57) Способ совместного получения метанола и мочевины из углеводородного сырья, при котором не происходит выбросов больших количеств диоксида углерода в атмосферу.

024553 B1

024553 B1

Настоящее изобретение относится к способу совместного получения метанола и мочевины из углеводородного сырья. В частности, настоящее изобретение относится к последовательному однократному (с одним прохождением цикла) способу получения метанола и мочевины из сырья, содержащего углеводороды, путем первичного и вторичного риформинга, с промежуточным образованием метанола и аммиака и конверсией аммиака в мочевинный продукт с использованием одиночной технологической линии со значительно уменьшенным получением избыточного диоксида углерода и водорода.

Получение мочевины путем конверсии аммиака и диоксида углерода является известным способом, который традиционно используют в промышленности.

Из документа WO 2011/020618 известен способ совместного получения метанола, аммиака и мочевины из синтез-газа путем способа, в котором используют установку разделения воздуха, причем получение метанола происходит при отсутствии азота.

Также из заявки на патент США № 2010/0133472 известен способ совместного получения метанола и аммиака из синтез-газа с уменьшенным получением избыточного диоксида углерода и водорода.

Общей целью настоящего изобретения является предоставление способа совместного получения метанола и мочевины со значительно уменьшенным получением избыточного диоксида углерода и водорода из углеводородного сырья.

Термин "значительно уменьшенное получение избыточного диоксида углерода и водорода" означает то, что конверсия углеводородного сырья в синтез-газ происходит при таких условиях, чтобы в результате было получено в значительной степени стехиометрическое количество синтез-газа для получения метанола и мочевины, вследствие чего выделяются такие количества углекислого газа и водорода, которые необходимы только для очистки инертных газов от совместного получения метанола и мочевины.

Общая цель настоящего изобретения достигается при получении синтез-газа на этапе комбинированного парового углекислотного первичного углеводородного риформинга и втором этапе вторичного риформинга с воздухом, обогащенным кислородом.

Таким образом, изобретение предоставляет способ совместного получения метанола и мочевины из углеводородного сырья, включающий следующие последовательные этапы:

(a) получение синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода и азот, путем парового риформинга углеводородного сырья на этапе первичного риформинга, а затем на этапе вторичного риформинга;

(b) частичная паровая конверсия синтез-газа, полученного на этапе (a);

(c) удаление по меньшей мере части диоксида углерода из синтез-газа, полученного на этапе (b);

(d) каталитическая конверсия монооксида углерода, диоксида углерода и водорода в синтез-газе, полученном на этапе (c), на этапе однократного синтеза метанола и извлечение потока, содержащего метанол, и газообразного потока, содержащего азот, водород и непрореагировавшие монооксид углерода и диоксид углерода;

(e) каталитическая метанация газообразного потока, полученного на этапе (d), для удаления непрореагировавшего монооксида углерода и диоксида углерода;

(f) каталитическая конверсия азота и водорода, содержащихся в газообразном потоке, полученном на этапе (e), на этапе синтеза аммиака и извлечение потока, содержащего аммиак; и

(g) прохождение по меньшей мере части потока, содержащего аммиак, через этап синтеза мочевины и конверсия аммиака, содержащегося в потоке, в мочевинный продукт с помощью реакции по меньшей мере с частью диоксида углерода, удаленного из синтез-газа на этапе (c),

причем часть диоксида углерода, полученного на этапе (c), подают на этап первичного риформинга (a), и/или вторичный риформинг на этапе (a) осуществляют с использованием воздуха, обогащенного кислородом.

При использовании по тексту настоящего документа термин "частичная паровая конверсия синтез-газа" означает, что часть синтез-газа не подвергается паровой конверсии и соединяется с синтез-газом, повергшимся паровой конверсии, после реакции.

При использовании по тексту настоящего документа термин "этап первичного риформинга" означает риформинг, который проводят в обычной установке для парового риформинга метана (ПРМ), т.е. в трубчатом риформере, в котором для эндотермического риформинга необходим нагрев теплотой излучения из камер сгорания, таких как камеры сгорания, установленные вдоль стен трубчатого риформера.

Также при использовании по тексту настоящего документа термин "этап вторичного риформинга" означает, что риформинг проводят в автотермическом риформере или в реакторе каталитического частичного окисления.

Также при использовании по тексту настоящего документа выражение "этап однократного синтеза метанола" означает, что метанол получают по меньшей мере в одном каталитическом реакторе, который функционирует по конфигурации с однократным проходом, т.е. без значительной рециркуляции (не более 5%) объемного расхода любого газа, полученного путем синтеза метанола, по меньшей мере в один реактор синтеза метанола на этапе синтеза метанола, в частности газового потока, содержащего водород и непрореагировавшие оксиды углерода.

Пригодные для использования в настоящем изобретении виды углеводородного сырья включают метан, природный газ, нефтепродукты и высшие углеводороды.

Предпочтительно углеводородное сырье содержит метан, например в виде природного газа, сжиженного природного газа (СПГ) или заменителя природного газа (ЗПГ).

При использовании нефтепродуктов и высших углеводородов предпочтительно подвергать эти виды сырья предварительному риформингу до этапа первичного риформинга. Тем не менее, предварительному риформингу могут подвергаться все типы углеводородного сырья.

Настоящее изобретение позволяет непосредственно использовать реакции, управляющие риформингом, синтезом метанола, синтезом аммиака и синтезом мочевины, таким образом, что метанол и мочевина могут быть совместно получены без выбросов в атмосферу диоксида углерода, полученного из синтез-газа, прошедшего вторичный риформинг.

В соответствии со способом по настоящему изобретению количество диоксида углерода и монооксида углерода в синтез-газе, полученном на этапе (b), с вычетом количества диоксида углерода, которое подают на этап (a) с этапа (c), соответствует стехиометрическому количеству, необходимому для реакции синтеза метанола и синтеза мочевины:

$$CO + 2\,H_2 = CH_3OH$$

$$CO_2 + 3\,H_2 = CH_3OH + H_2O$$

$$2NH_3 + CO_2 = (NH_2)_2CO + H_20$$

В то же время количество водорода и азота в синтез-газе, полученном на этапе (a), соответствует стехиометрическим количествам, необходимым для вышеуказанных реакций синтеза метанола и синтеза аммиака

$$2N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

Это означает, что молярное содержание $H_2$, CO, $CO_2$ в синтез-газе, полученном на этапе (b), соответствует следующей формуле:

$$M(H_2) = 3*M(N_2) + 2*M(CO) + 3*(M(CO_2)-M(N_2)-REC)$$

где REC - молярный расход $CO_2$, который подается с этапа (c) на этап (a). Это достигается при контроле реакций первичного парового риформинга

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2, \text{ и}$$

$$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$$

и/или частичного окисления с воздухом, обогащенным кислородом, на этапе вторичного парового риформинга

$$CH_4 + 1/2O_2 = CO + 2H_2$$

и реакции паровой конверсии

$$H_2O + CO = CO_2 + H_2$$

Для поддержания необходимых количеств монооксида углерода, диоксида углерода и водорода в конечном синтез-газе определенное количество диоксида углерода из данного газа может подаваться на этап первичного риформинга для подавления паровой конверсии для того, чтобы избежать получения избыточных количеств водорода и диоксида углерода, использующихся в синтезе метанола, аммиака и мочевины.

Вторичный риформинг осуществляют в риформере вторичного риформинга или в автотермическом риформере с использованием воздуха, обогащенного кислородом, для получения количества азота, необходимого реакции синтеза аммиака, а также необходимых количеств монооксида углерода, диоксида углерода и водорода для синтеза метанола вместе с необходимым количеством диоксида углерода для подачи диоксида углерода в первичный риформер и конверсии аммиака в мочевину.

Конечный контроль отношения монооксида углерода и диоксида углерода для того, чтобы количество азота, монооксида углерода, диоксида углерода и водорода соответствовало количеству, необходимому для синтеза метанола и аммиака, вместе с количеством диоксида углерода, необходимым для подачи диоксида углерода в первичный риформер и конверсии аммиака в мочевину, достигается путем паровой конверсии части синтез-газа до отвода диоксида углерода с этапа (c).

С помощью вышеуказанных мер конечное молярное отношение содержащихся в синтез-газе монооксида углерода, диоксида углерода, водорода и азота в значительной степени соответствует стехиометрическим количествам при синтезе метанола и синтезе аммиака, а также необходимому количеству диоксида углерода для использования при синтезе мочевины и, в некоторых случаях, для использования на этапе первичного риформинга.

Таким образом, в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения молярное содержание $H_2$, CO, $CO_2$ и $N_2$ в синтез-газе, полученном на этапе (b) в результате частичной паровой конверсии синтез-газа, соответствует следующей формуле I в пределах 10% погрешности:

$$\text{I: } M(H_2) = 3*M(N_2) + 2*M(CO) + 3*(M(CO_2)-M(N_2)-REC)$$

где REC - молярный расход $CO_2$, который подают с этапа (c) на этап (a).

Формулу I получают путем подачи диоксида углерода, полученного на этапе (c), на этап первично-

го риформинга (a) и/или путем осуществления вторичного риформинга на этапе (a) с использованием воздуха, обогащенного кислородом, и/или путем частичной паровой конверсии синтез-газа, полученного на этапе (a).

Способ по настоящему изобретению безвреден для окружающей среды, так как в окружающую среду не производится выбросов $CO_2$, удаленного из синтез-газа, полученного в результате вторичного риформинга. Практически весь моноксид углерода (и диоксид углерода), полученный в данном способе, используют для синтеза метанола и мочевины, за исключением небольших количеств диоксида углерода, которые выбрасываются в атмосферу в продувочном газе.

Удаление диоксида углерода из синтез-газа, полученного в результате вторичного риформинга, может осуществляться с использованием любых традиционных способов физической или химической очистки, известных специалистам.

Предпочтительно диоксид углерода удаляют с применением процесса "Бенфилд", известного специалистам, который обеспечивает простой способ извлечения абсорбированного диоксида углерода, который используют в синтезе мочевины и, при необходимости, может быть возвращен на этап первичного риформинга, как было описано выше.

Этап синтеза метанола предпочтительно проводят общепринятыми способами путем прохождения синтез-газа при высоком давлении и температурах, например 60-150 бар и 150-300°C через по меньшей мере один реактор синтеза метанола, содержащий по меньшей мере один неподвижный слой катализатора синтеза метанола. Особенно предпочтительный реактор синтеза метанола представляет собой реактор с неподвижным слоем, охлаждаемый подходящим охлаждающим агентом, таким как кипящая вода, например кипящий водяной реактор (BWR). В соответствии с особым вариантом осуществления изобретения стадию синтеза метанола на этапе (d) проводят путем прохождения синтез-газа через один или несколько кипящих водяных реакторов, расположенных последовательно, а затем через адиабатический реактор с неподвижным слоем. Предпочтительно один или несколько кипящих водяных реакторов представляют собой одиночный реактор типа реактора для конденсации метанола, который под одним корпусом содержит неподвижный слой частиц катализатора синтеза метанола, а также охлаждающее устройство, приспособленное для непрямого охлаждения синтез-газа метанола, с охлаждающим агентом, который предпочтительно функционирует при давлении в диапазоне 90-150 бар, более предпочтительно 110-130 бар, как описано в наших заявках на патент Дании PA 2008 00261 и PA 2008 00260, зарегистрированных 25 февраля 2008 г. Использование реактора синтеза метанола согласно данным заявкам обеспечивает функционирование при намного более высоком давлении, чем у обычных кипящих реакторов, которое обычно составляет около 80-90 бар. В дополнение, это позволяет использовать один реактор, чем два обычных реактора с кипящей водой, значительно сокращая расходы на производство. Более того, так как рабочее давление на этапе синтеза метанола может сохраняться на уровне 120 бар или выше, может быть получена значительная экономия с точки зрения объема оборудования и общей суммы капиталовложений, так как синтез метанола предпочтительно проводят при высоком давлении.

Следовательно, настоящее изобретение обеспечивает функционирование секции синтеза метанола и аммиака при аналогичном давлении, например 130 бар, что предполагает упрощенный процесс со значительной экономией средств с точки зрения объема оборудования. Однако также существует возможность функционирования с двумя различными уровнями рабочего давления, например 80-90 бар на этапе синтеза метанола и 130 бар на этапе синтеза аммиака, что предполагает энергосбережение на этапе синтеза метанола.

На этапе (d) поток, содержащий метанол, предпочтительно представляет собой жидкий поток. Данный поток получают путем охлаждения и конденсации синтез-газа из реакторов синтеза метанола. Таким образом, способ по настоящему изобретению может также включать охлаждение синтез-газа, удаленного из каждого реактора синтеза метанола, для конденсации метанола и прохождение газа через сепаратор с удалением из сепаратора нижней фракции, содержащей сырой метанол, с удалением верхней фракции, содержащей синтез-газ, который затем подается в реактор синтеза метанола, с образованием одиночного жидкого потока, содержащего метанол, путем объединения нижних фракций из сепараторов каждого реактора, содержащих сырой метанол.

Необходимо понимать, что термин "реактор синтеза метанола" при использовании в настоящем документе означает адиабатические реакторы с неподвижным слоем, а также охлаждаемые реакторы, такие как кипящие водяные реакторы и реакторы типа реактора для конденсации метанола, который под одним корпусом содержит неподвижный слой частиц катализатора синтеза метанола, а также охлаждающее устройство, приспособленное для непрямого охлаждения синтез-газа метанола, с охлаждающим агентом, адиабатические реакторы с неподвижным слоем.

На этапе (e) осуществляют каталитическую метанацию для конверсии монооксида углерода в метан по меньшей мере в одном реакторе метанации, который является предпочтительно адиабатическим реактором, содержащим неподвижный слой катализатора метанации.

На этапе (f) синтез-газ аммиака, полученный на этапе метанации, содержащий водород и азот в правильном соотношении ($H_2$:$N_2$, молярное отношение 3:1), при необходимости, проходит через компрессор для получения необходимого давления синтеза аммиака, например в диапазоне 120-200 бар,

предпочтительно около 130 бар. Затем обычным способом получают аммиак посредством контура синтеза аммиака, включающего по меньшей мере один конвертер аммиака, содержащий по меньшей мере один неподвижный слой катализатора синтеза аммиака с межслойным охлаждением. Из потока, содержащего аммиак, можно выделить аммиак в жидком виде путем конденсации и последующей сепарации. Предпочтительно на этапе синтеза аммиака получают поток выделяющихся газов, содержащий водород, азот и метан, а также поток, богатый водородом (> 90 об.% $H_2$). Данные потоки могут, например, быть получены в блоке получения продувочного газа. Предпочтительно данный поток водорода добавляют на этап синтеза метанола (этап (c)), например, путем объединения с метаноловым синтез-газом. Подача данного потока, богатого водородом, на этап синтеза метанола обеспечивает более высокую эффективность способа, так как водород подходящим образом используют в синтезе метанола и последующем синтезе аммиака вместо того, чтобы просто использоваться в качестве топлива.

Для улучшения энергоэффективности способа поток выделяющихся газов, содержащий водород, азот и метан, полученный на этапе (e), возвращают на этап (a), т.е. его возвращают в виде топлива из выделяющихся газов в секцию риформинга установки, в частности на этап первичного риформинга.

Затем осуществляют конверсию аммиака, полученного на этапе синтеза аммиака, в мочевинный продукт с помощью реакции с диоксидом углерода, полученном на этапе (c) в соответствии с описанием выше.

В соответствии с изобретением часть аммиака может быть получена в виде аммиачного продукта, в результате чего формула I изменяется следующим образом:

$$\text{II: } M(H_2) = 3*M(N_2) + 2*M(CO) + 3*(M(CO_2)-M(N_2)+2*P-REC)$$

где P - это молярный аммиачный продукт, полученный на этапе (f).

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ совместного получения метанола и мочевины из углеводородного сырья, включающий следующие последовательные этапы:

(a) получение синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода, диоксид углерода и азот, путем парового риформинга углеводородного сырья на этапе первичного риформинга, а затем на этапе вторичного риформинга;

(b) частичная паровая конверсия синтез-газа, полученного на этапе (a);

(c) удаление по меньшей мере части диоксида углерода из синтез-газа, полученного на этапе (b);

(d) каталитическая конверсия монооксида углерода, диоксида углерода и водорода в синтез-газе, полученном на этапе (c), на этапе однократного синтеза метанола и извлечение потока, содержащего метанол, и газообразного потока, содержащего азот, водород и непрореагировавшие монооксид углерода и диоксид углерода;

(e) каталитическая метанация газообразного потока, полученного на этапе (d), для удаления непрореагировавшего монооксида углерода и диоксида углерода;

(f) каталитическая конверсия азота и водорода, содержащихся в газообразном потоке, полученном на этапе (e), на этапе синтеза аммиака и извлечение потока, содержащего аммиак; и

(g) прохождение по меньшей мере части потока, содержащего аммиак, через этап синтеза мочевины и конверсия аммиака, содержащегося в потоке, в мочевинный продукт с помощью реакции по меньшей мере с частью диоксида углерода, удаленного из синтез-газа на этапе (c),

отличающийся тем, что вторичный риформинг на этапе (a) осуществляют с использованием воздуха, обогащенного кислородом.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что молярное содержание $H_2$, CO, $CO_2$ и $N_2$ в синтез-газе, полученном на этапе (b) в результате частичной паровой конверсии синтез-газа, соответствует следующей формуле I в пределах 10% погрешности:

$$\text{I: } M(H_2) = 3*M(N_2) + 2*M(CO) + 3*(M(CO_2)-M(N_2)-REC),$$

где REC - молярный расход $CO_2$, который подают с этапа (c) на этап (g).

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что углеводородное сырье представляет собой природный газ, заменитель природного газа (ЗПГ), нефтепродукты и высшие углеводороды.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что диоксид углерода подают на этап первичного риформинга (a) в таком количестве, чтобы молярное отношение диоксида углерода к метану составляло до 0,43.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что этап вторичного риформинга осуществляют с использованием воздуха, обогащенного кислородом, причем в воздухе, обогащенном кислородом, амбиентное содержание кислорода составляет до 99,5% чистого кислорода.

6. Способ по любому из пп.1 или 5, отличающийся тем, что стадию синтеза метанола на этапе (d) проводят путем прохождения синтез-газа через один или несколько кипящих водяных реакторов, расположенных последовательно, а затем через адиабатический реактор с неподвижным слоем.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что один или несколько кипящих водяных реакторов представляют собой одиночный реактор типа реактора для конденсации метанола, который под одним корпу-

сом содержит неподвижный слой частиц катализатора синтеза метанола, а также охлаждающее устройство, приспособленное для непрямого охлаждения синтез-газа метанола, с охлаждающим агентом.

8. Способ по п.6 или 7, дополнительно включающий охлаждение синтез-газа, удаленного из каждого реактора синтеза метанола, для конденсации метанола и прохождение газа через сепаратор с удалением из сепаратора нижней фракции, содержащей сырой метанол, с удалением верхней фракции, содержащей синтез-газ, который затем подается в реактор синтеза метанола, с образованием одиночного жидкого потока, содержащего метанол, путем объединения нижних фракций из сепараторов каждого реактора, содержащих сырой метанол.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что поток выделяющихся на стадии (f) газов, содержащий водород, азот и метан, используют в качестве топлива для нагрева на стадии первичного риформинга на этапе (a).

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что углеводородное сырье до этапа (a) подвергают предварительному риформингу.

Евразийская патентная организация, ЕАПВ
Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2