República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112014016436-3 B1

(22) Data do Depósito: 21/12/2012

(45) Data de Concessão: 20/04/2021

(54) Título: PROCESSO DE COPRODUÇÃO DE METANOL E UREIA

(51) Int.Cl.: C01B 3/02; C01B 3/34; C01B 3/38; C07C 29/151; C07C 1/04; (...).

(30) Prioridade Unionista: 04/01/2012 DK PA2012 00008.

(73) Titular(es): HALDOR TOPSOE A/S.

(72) Inventor(es): PER JUUL DAHL.

(86) Pedido PCT: PCT EP2012076667 de 21/12/2012

(87) Publicação PCT: WO 2013/102589 de 11/07/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 02/07/2014

(57) Resumo: PROCESSO DE COPRODUÇÃO DE METANOL E UREIA. A presente invenção refere-se a um processo para a coprodução de metanol e ureia a partir de uma alimentação de hidrocarboneto. Mais particularmente, a invenção está relacionada com um processo sequencial e um processo de uma vez (passagem única) para a produção de metanol e o produto de ureia a partir de uma matéria-prima contendo hidrocarboneto por meio de reforma primária e secundária, intermediário metanol e formação de amônia e conversão da amônia em produto de ureia em um trem de processo único, com uma produção muito reduzida do excesso de dióxido de carbono e hidrogênio.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO DE COPRODUÇÃO DE METANOL E UREIA".**

[0001] A presente invenção refere-se a um processo para a coprodução de metanol e ureia a partir de uma alimentação de hidrocarboneto. Mais particularmente, a invenção está relacionada com um processo sequencial e um processo de uma vez (passagem única) para a produção de metanol e o produto de ureia a partir de uma matéria-prima contendo hidrocarboneto por meio de reforma primária e secundária, intermediário metanol e formação de amônia e conversão da amônia em produto de ureia em um trem de processo único, com uma produção muito reduzida do excesso de dióxido de carbono e hidrogênio.

[0002] A produção de ureia por conversão de amônia e dióxido de carbono é um processo bem conhecido e convencionalmente empregado na indústria.

[0003] A partir de WO2011/02618, é conhecida a coprodução de metanol, amônia e ureia a partir do gás de síntese em um processo que emprega uma unidade de separação de ar, com produção de metanol na ausência de nitrogênio.

[0004] Além disso, é conhecida a partir do pedido de patente US nº 2010/0133472 a coprodução de metanol e amônia a partir de gás de síntese com produção reduzida de excesso de dióxido de carbono e hidrogênio.

[0005] É o objetivo geral da invenção proporcionar um processo para a coprodução de metanol e ureia com produção muito reduzida de excesso de dióxido de carbono e hidrogênio a partir de uma matéria-prima de hidrocarboneto.

[0006] O termo "produção muito reduzida de excesso de dióxido de carbono e hidrogênio" deve ser entendido em tal uma maneira que a conversão da matéria-prima de hidrocarboneto em gás de síntese é

realizada em condições para fornecer um gás de síntese substancialmente estequiométrico para a produção de metanol e ureia, o que resulta na emissão de dióxido de carbono e hidrogênio apenas conforme necessário para a purificação de gases inertes a partir da coprodução de metanol e ureia.

[0007] O objetivo geral da invenção é atingido quando se realiza a produção de gás de síntese em uma etapa de reforma de hidrocarboneto primária com dióxido de carbono e vapor combinados e uma etapa secundária de reforma secundária com ar enriquecido com oxigênio ar.

[0008] Por conseguinte, a invenção fornece um processo para a coprodução de metanol e ureia a partir de matéria-prima de hidrocarboneto, compreendendo as etapas sequenciais de:

[0009] produção de um gás de síntese contendo hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono e nitrogênio pela reforma a vapor da matéria-prima de hidrocarboneto em uma fase de reforma primária e, posteriormente, em um estágio de reforma secundária;

[00010] submissão do gás de síntese da etapa (a) para um deslocamento parcial de gás de água;

[00011] remoção de pelo menos parte do dióxido de carbono do gás de síntese da etapa (b);

[00012] cataliticamente converter o monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio do gás de síntese da etapa (c) em um estágio de uma vez através da síntese de metanol e extrair um efluente contendo metanol e um efluente gasoso contendo nitrogênio, hidrogênio e monóxido de carbono e dióxido de carbono não convertidos;

[00013] submissão do efluente gasoso da etapa (d) para metanação catalítica para remover o monóxido de carbono e dióxido de carbono não convertidos;

[00014] cataliticamente converter o nitrogênio e hidrogênio no efluente gasoso da etapa (e) em um estágio de síntese amônia e extrair um efluente contendo amônia; e

[00015] passar pelo menos uma parte da amônia contendo efluente para um estágio de síntese de ureia e converter a amônia no efluente para o produto de ureia pela reação com pelo menos parte do dióxido de carbono sendo removido do gás de síntese em fase (c),

[00016] em que uma parte do dióxido de carbono obtido na etapa (c) é reciclado para a fase primária do estágio de reforma na etapa (a) e/ou em que a etapa de reforma secundária na etapa (a) é operada com ar enriquecido com oxigênio.

[00017] Como usado aqui, o termo "deslocamento parcial de gás de água do gás de síntese" significa que uma parte do gás de síntese é desviada da reação de deslocamento de gás de água e combinada com o gás de síntese deslocado após a reação.

[00018] Como ainda usado aqui, o termo "estágio de reforma primária" significa reforma sendo conduzida em um reformador de vapor de metano convencional (SMR), ou seja, reformador tubular com o calor necessário para a reforma endotérmica sendo fornecida pelo calor da radiação a partir de queimadores, tais como queimadores dispostos ao longo das paredes do reformador tubular.

[00019] Como também aqui usado, o termo "estágio de reforma secundária" significa reforma sendo realizada em um reformador autotérmico ou reator de oxidação parcial catalítico.

[00020] Como ainda usado aqui, o termo "uma vez por meio do estágio de síntese de síntese" significa que o metanol é produzido em pelo menos um reator catalítico operando em uma configuração de uma só passagem, ou seja, sem recirculação significativa (não mais do que 5%) do fluxo de volume de qualquer gás produzido no retorno da síntese de metanol para pelo menos um reator do estágio de síntese

de metanol, particularmente o efluente de gás contendo hidrogênio e óxidos de carbono não convertidos.

[00021] Matérias-primas de hidrocarbonetos adequadas para uso na invenção incluem metano, gás natural, nafta e hidrocarbonetos superiores.

[00022] De preferência, a matéria-prima de hidrocarboneto compreende metano, por exemplo, na forma de gás natural, gás natural liquefeito (GNL) ou gás natural substituído (SNG).

[00023] Quando se emprega nafta e hidrocarbonetos superiores, é preferido submeter estas matérias-primas a uma etapa de pré-reforma antes do estágio de reforma primária. No entanto, pré-reforma pode ser empregada para todos os tipos de matéria-prima de hidrocarboneto.

[00024] Pela invenção fazemos uso direto das reações que regem a reforma, síntese de metanol, síntese de amônia e síntese de ureia para que o metanol e ureia possam ser coproduzidos sem ventilação do dióxido de carbono que está sendo removido do gás de síntese reformado secundária.

[00025] Pelo processo de acordo com a invenção, a quantidade de dióxido de carbono e monóxido de carbono no gás de síntese a partir da etapa (b), menos a quantidade de dióxido de carbono reciclado da etapa (c) para a etapa (a), satisfaz a quantidade estequiométrica necessária na reação de síntese de metanol e a reação de ureia:

[00026] $CO + 2\ H_2 = CH_3OH$

[00027] $CO_2 + H_2O = 3\ CH_3OH + H_2O$

[00028] $2NH_3 + CO_2 = (NH_2)\ 2CO + H_20$

[00029] Ao mesmo tempo, a quantidade de hidrogênio e nitrogênio no gás de síntese da etapa (a) corresponde às quantidades estequiométricas necessárias em ambas as reações de síntese de metanol e a síntese de amônia acima:

[00030] $2N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

[00031] Isso significa que o teor molar (M) de H_2, CO, CO_2 no gás de síntese da etapa (b) deve satisfazer a relação:

[00032] $M(H_2) = 3*M(N_2) + 2*M(CO) + 3*(M(CO_2) - M(N_2) - REC)$

[00033] onde REC é o fluxo de reciclagem molar de CO_2 da etapa (c) para a etapa (a).

[00034] Isso é obtido, ao controlar as reações de reforma de vapor primária

[00035] $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 =$; e

[00036] $CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$

[00037] e/ou a oxidação parcial com ar enriquecido com oxigênio na reforma de vapor secundária subsequente:

[00038] $CH_4 + 1/2O_2 = CO + 2H_2$

[00039] e a reação de deslocamento de gás de água:

[00040] $H_2O + CO = CO_2 + H_2$

[00041] Para manter as quantidades necessárias de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio no gás de síntese final, uma quantidade controlada de dióxido de carbono removido do gás pode ser reciclada para o estágio de reforma primária para suprimir a reação de deslocamento, a fim de evitar uma produção de hidrogênio e dióxido de carbono em excesso das quantidades necessárias a serem utilizadas na síntese de metanol, amônia e ureia.

[00042] A reforma secundária é conduzida em um reformador secundária com reformador autotérmico com ar enriquecido com oxigênio, a fim de proporcionar a quantidade necessária de nitrogênio para a síntese de amônia e a quantidade necessária de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio para a síntese de metanol, juntamente com quantidade necessária de dióxido necessário para reciclar o dióxido de carbono para o reformador primário e a conversão de amônia em ureia.

[00043] O controle final da proporção de monóxido de carbono/dióxido de carbono para atender a quantidade necessária de nitrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio para a síntese de metanol e amônia, juntamente com a quantidade necessária de dióxido necessário para reciclar o dióxido de carbono para o reformador primário e a conversão da amônia em ureia, é obtido submetendo parte do gás de síntese à reação de deslocamento de gás de água antes da remoção do dióxido de carbono na etapa (c).

[00044] O gás de síntese final é pelas medidas acima ajustado para conter monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio e nitrogênio em uma proporção molar substancialmente em conformidade com as quantidades estequiométricas na síntese de metanol e na síntese de amônia e para fornecer a quantidade necessária de carbono dióxido para uso na síntese de ureia e, opcionalmente, para o uso no estágio de reforma primária.

[00045] Assim, em uma modalidade preferida da invenção, o teor molar (M) de H_2, CO, CO_2 e N_2 no gás de síntese a partir do deslocamento parcial na etapa (b) satisfaz a seguinte relação I, com uma precisão de 10%:

[00046] I: $M(H_2) = 3*M(N_2) + 2*M(CO) + 3*(M(CO_2) - M(N_2) - REC)$

[00047] onde REC é o fluxo de reciclagem molar de CO_2 da etapa (c) para a etapa (a).

[00048] A relação I é obtida através da reciclagem de dióxido de carbono a partir da etapa (c) para a etapa de reforma primária na etapa (a) e/ou operando o estágio de reformação secundária na etapa (a) com o ar enriquecido com oxigênio e/ou por deslocamento parcial do gás de síntese da etapa (a).

[00049] O processo da presente invenção é ecologicamente correto, pois não há emissões para nas redondezas do CO_2 removido

do gás de síntese reformado secundário. Praticamente todo o monóxido de carbono (e dióxido de carbono) produzido no processo é usado para a síntese do metanol e ureia, além de pequenas quantidades de dióxido de carbono serem ventiladas para a atmosfera em gás de purga.

[00050] A remoção do dióxido de carbono do gás de síntese reformada secundário pode ser realizada por qualquer meio convencional em uma lavagem física ou química, como conhecido na técnica.

[00051] De preferência, o dióxido de carbono é removido pelo processo conhecido de Benefield, que permite a fácil recuperação de dióxido de carbono absorvido para uso na síntese de ureia e, opcionalmente, para a reciclagem para o estágio de reforma primária, como discutido acima.

[00052] O estágio de síntese de metanol é de preferência conduzido através de meios convencionais, passando o gás de síntese em altas pressão e temperatura, tais como 6000 a 15000 kPa (60 a 150 bar) e 150 a 300°C por meio de, pelo menos, um reator de metanol contendo, pelo menos, um leito fixo de catalisador de metanol. Um reator de metanol particularmente preferido é um reator de leito fixo resfriado por um agente de resfriamento adequado, tal como água em ebulição, por exemplo, reator de água em ebulição (BWR). Em uma modalidade específica o estágio de síntese de metanol na etapa (d) é conduzido pela passagem de gás de síntese através de uma série de um ou mais reatores de água em ebulição e, subsequentemente, através de um reator de leito fixo adiabático. De preferência, um ou mais reatores de água em ebulição está na forma de um único reator do tipo condensação de metanol que compreende dentro de um invólucro comum um leito fixo de partículas de catalisador de metanol e meios de resfriamento adaptados para

resfriar indiretamente o gás de síntese de metanol com um agente de resfriamento, e que preferivelmente opera em pressões acima de 9000 kPa (90 bar) e abaixo de 15000 kPa (150 bar), mais preferivelmente acima de 11000 e 13000 kPa (110 bar e 130 bar) abaixo, como descrito em nossos pedidos de patentes DK 2008 00261 e 2008 00260 depositados em 25 fevereiro de 2008. O uso de um reator de metanol de acordo com estes pedidos permite a operação em pressões muito mais altas do que em reatores de ebulição convencionais que tipicamente estão em cerca de 8000 a 9000 kPa (80 a 90 bar). Além disso, ele permite o uso de um único reator, em vez de dois reatores de água em ebulição convencionais, reduzindo assim significativamente os custos da planta. Além disso, uma vez que a pressão de operação na fase de síntese de metanol pode ser tão alta como cerca de 12000 kPa (120 bar) ou mesmo maior, existem economias significativas em termos de tamanho do equipamento e os custos totais de investimento já que a síntese de metanol é favorecida em altas pressões.

[00053] Por conseguinte, a invenção permite que a operação da secção de síntese de metanol e amônia em pressões operacionais semelhantes, por exemplo, 13000 kPa (130 bar), o que implica em um processo simplificado com uma economia significativa no tamanho do equipamento como mencionado acima. Contudo, é também possível operar em duas pressões operacionais diferentes, por exemplo, 8000 a 9000 kPa (80 a 90 bar) no estágio de síntese de metanol e 13000 kPa (130 bar) no estágio de síntese de amônia, o que implica em economia de energia no estágio de síntese de metanol.

[00054] Na etapa (d) o efluente contendo metanol é preferivelmente um efluente líquido. Esse efluente é obtido pelo resfriamento e condensação do gás de síntese dos reatores de metanol. Por conseguinte, o processo da invenção pode compreender ainda o

resfriamento do gás de síntese extraído de cada reator de metanol para condensar metanol e passar o gás através de um separador, extrair uma fração de fundo proveniente do separador contendo o metanol bruto, extrair uma fração do topo que contém gás de síntese que é passado para o reator de metanol subsequente, e formar um único efluente líquido contendo metanol combinando as frações do fundo dos separadores de cada reator que contém o metanol bruto.

[00055] Deve ser entendido que o termo "reator de metanol" como aqui usado inclui reatores de leito fixo adiabáticos e reatores resfriados tais como reatores de água em ebulição e reatores do tipo condensação de metanol, que compreende dentro de um invólucro comum um leito fixo de partículas de catalisador de metanol e meios de resfriamento adaptados para indiretamente resfriar o gás de síntese de metanol com um agente de resfriamento de reatores de leito fixo adiabáticos.

[00056] Na etapa (e) o estágio de metanação catalítica para conversão de monóxido de carbono em metano é conduzido em pelo menos um reator de metanação, que é de preferência um reator adiabático contendo um leito fixo de catalisador de metanação.

[00057] Na etapa (f) o gás de síntese de amônia a partir do estágio de metanação contendo a proporção correta de hidrogênio e nitrogênio (proporção molar H_2:N_2 de 3:1) é opcionalmente passado através de um compressor para obter a pressão de síntese de amônia necessária, tal como 12000 a 20000 kPa (120 a 200 bar), preferivelmente, cerca de 13000 kPa (130 bar). Amônia é então produzida em uma maneira convencional por meio de um circuito de síntese de amônia que compreende, pelo menos, um conversor de amônia, contendo, pelo menos, um leito fixo de catalisador de amônia, com resfriamento interleito. A amônia pode ser recuperada a partir do efluente contendo amônia como amônia líquida pela condensação e

separação subsequente. De preferência, uma corrente de exaustão contendo hidrogênio, nitrogênio e metano é extraída do estágio de síntese de amônia, como também é um vapor rico em hidrogênio (> 90% em volume de H_2). Estas correntes podem, por exemplo, proceder a partir de uma unidade de recuperação de gás de purga. De preferência, essa corrente de hidrogênio é adicionada ao estágio de síntese de metanol (etapa (c)), por exemplo, pela combinação com o gás de síntese de metanol. A reciclagem dessa corrente rica em hidrogênio permite uma maior eficiência no processo já que hidrogênio útil é utilizado na síntese de metanol e subsequente síntese de amônia, em vez de ser simplesmente utilizado como combustível.

[00058] A fim de melhorar a eficiência energética do processo a corrente de exaustão contendo hidrogênio, nitrogênio e metano da etapa (e) é retornada para a etapa (a), ou seja, é ela é retornada como combustível de exaustão para a seção de reforma da planta, especificamente para a etapa de reforma primária.

[00059] A amônia sendo extraída a partir da síntese de amônia é, então, convertida no produto de ureia pela reação com o dióxido de carbono recuperado a partir da etapa (c) como descrito acima.

[00060] Pela invenção, parte da amônia pode ser extraída como um produto da amônia que altera a relação I como se segue:

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

[00061] onde P é o produto da amônia molar da etapa (f).

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para coprodução de metanol e de ureia a partir de uma matéria-prima de hidrocarboneto, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas sequenciais de:

(a) produzir um gás de síntese contendo hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono e nitrogênio pela reforma a vapor da matéria-prima de hidrocarboneto em uma fase de reforma primária e, posteriormente, em um estágio de reforma secundária;

(b) submeter o gás de síntese da etapa (a) para um deslocamento parcial de gás de água;

(c) remover pelo menos parte do dióxido de carbono do gás de síntese da etapa (b);

(d) cataliticamente converter o monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio do gás de síntese da etapa (c) em um estágio de uma vez através da síntese de metanol, e extrair um efluente contendo metanol e um efluente gasoso contendo nitrogênio, hidrogênio e monóxido de carbono e dióxido de carbono não convertidos;

(e) submeter o efluente gasoso da etapa (d) para metanação catalítica para remover o monóxido de carbono e dióxido de carbono não convertidos;

(f) cataliticamente converter o nitrogênio e hidrogênio no efluente gasoso da etapa (e) em um estágio de síntese amônia e extrair um efluente contendo amônia; e

(g) passar pelo menos uma parte da amônia contendo efluente para um estágio de síntese de ureia, e converter a amônia no efluente para o produto de ureia pela reação com pelo menos parte do dióxido de carbono sendo removido do gás de síntese em fase (c),

em que o estágio de reforma secundária na etapa (a) é operado com ar enriquecido com oxigênio.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o teor molar (M) de H_2, CO, CO_2 e N_2 no gás de síntese a partir do deslocamento parcial na etapa (b) satisfaz a seguinte relação I, com uma precisão de 10%:

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

em que REC é o fluxo de reciclagem de CO_2 molar da etapa (c) para a etapa (a).

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima de hidrocarboneto é gás natural, gás natural substituto (SNG), nafta e hidrocarbonetos superiores.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o estágio de síntese de metanol na etapa (d) é conduzido pela passagem do gás de síntese através de uma série de um ou mais reatores de água em ebulição e, subsequentemente, através de um reator de leito fixo adiabático.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que um ou mais reatores de água em ebulição estão na forma de um único reator do tipo condensação de metanol que compreende dentro um invólucro comum, um leito fixo de partículas de catalisador de metanol, e meios de resfriamento adaptados a resfriar indiretamente o gás de síntese de metanol com um agente de resfriamento.

6. Processo de acordo com a reivindicação 4 ou 5, caracterizado pelo fato de que ainda compreende resfriar o gás de síntese extraído de cada reator de metanol para condensar o metanol e passar o gás através de um separador, extrair uma fração de fundo do separador contendo o metanol bruto, extrair uma fração de topo

contendo gás de síntese que é passado para o metanol subsequente, e formar um único efluente líquido contendo metanol combinando as frações do fundo dos separadores de cada reator que contém o metanol bruto.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que uma corrente de exaustão contendo hidrogênio, nitrogênio e metano é empregada como combustível para aquecer o estágio de reforma primária na etapa (a).

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima de hidrocarboneto é submetida a uma pré-reforma a montante da etapa (a).