

(19)



LE GOUVERNEMENT
DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Économie

(11)

N° de publication :

LU103095

(12)

BREVET D'INVENTION

B1

(21)

N° de dépôt: LU103095

(51)

Int. Cl.:

C07C 29/151, C07C 45/38, C07C 273/10, C07C 273/04,
C07C 273/14, C07C 31/04, C07C 47/04

(22)

Date de dépôt: 31/03/2023

(30)

Priorité:

(72)

Inventeur(s):

KESSLER Frederick – Allemagne

(43)

Date de mise à disposition du public: 30/09/2024

(74)

Mandataire(s):

THYSSENKRUPP INTELLECTUAL PROPERTY GMBH –
45143 Essen (Allemagne)

(47)

Date de délivrance: 30/09/2024

(73)

Titulaire(s):

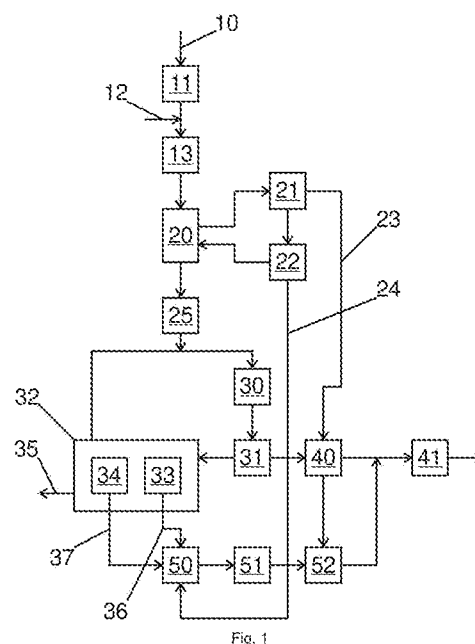
THYSSENKRUPP AG – 45143 Essen (Allemagne),
thyssenkrupp Industrial Solutions AG –
45143 Essen (Allemagne)

(54)

Mengenmäßig optimierte Herstellung von Methanol und daraus Formaldehyd-Harnstoff in einer kombinierten Ammoniak-Harnstoff-Anlage.

(57)

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ammoniak, weiteren Umsetzung des Ammoniaks zu Harnstoff und anschließender Granulation des Harnstoffs, wobei zusätzlich Methanol hergestellt wird, wobei das Methanol zu Formaldehyd und das Formaldehyd zu einem Formaldehyd-Harnstoff-Gemisch umgesetzt wird, wobei das Formaldehyd-Harnstoff-Gemisch dem Harnstoff vor der Granulation zugegeben wird, dadurch gekennzeichnet, dass zur Methanolsynthese drei Gasströme kombiniert werden, wobei als erster Gasstrom ein erster Aufarbeitungsgasstrom 24 nach der Aufarbeitung einer Amin-Lösung eines Amin-Kohlendioxid-Wäschers 20 ausgewählt wird, wobei der erste Aufarbeitungsgasstrom 24 insbesondere Kohlendioxid, Wasserstoff und Stickstoff aufweist, wobei als zweiter Gasstrom ein erster Inertgasausschleusungsstrom 36 aus dem Konverterkreis der Ammoniaksynthese ausgewählt wird, wobei der erste Inertgasausschleusungsstrom 36 nach einem wässrigen Ammoniakwäscher 33 entnommen wird, wobei der erste Inertgasausschleusungsstrom 36 insbesondere Wasserstoff und Methan aufweist, wobei als dritter Gasstrom ein zweiter Inertgasausschleusungsstrom ausgewählt wird, wobei der zweite Inertgasausschleusungsstrom 37 nach einer Wasserstoffrückgewinnung 34 entnommen wird, wobei der zweite Inertgasausschleusungsstrom 37 insbesondere Methan, Stickstoff und etwas Wasserstoff aufweist.



Mengenmäßig optimierte Herstellung von Methanol und daraus Formaldehyd-Harnstoff in einer kombinierten Ammoniak-Harnstoff-Anlage

Die Erfindung betrifft einen optimierten Anlagenverbund zur Herstellung von Ammoniak und Harnstoff aus dem Ammoniak sowie anschließende Granulierung des Harnstoffs, wobei zur Optimierung des Harnstoffgranulats als üblicher Zusatz dem Harnstoff in geringen Mengen ein Formaldehyd-Harnstoff-Gemisch zugegeben wird. Daher wird heutzutage üblicherweise Methanol in dedizierten Methanol Produktionsanlagen und daraus Formaldehyd räumlich getrennt hergestellt, Harnstoff dann zur Formaldehyd-Syntheseanlage gefahren, dort dann das Formaldehyd-Harnstoff-Gemisch hergestellt und dann wieder durch den Harnstoffhersteller zurückgekauft und zurücktransportiert. Dieses ist ein nennenswerter Kostenfaktor, wo auch Abhängigkeiten von Rohstoffen die Produktion beeinflussen konnten. Daher besteht das Interesse, Methanol und aus dem Methanol dann Formaldehyd und damit das Formaldehyd-Harnstoff-Gemisch am Ort der Ammoniak und Harnstoffsynthese herzustellen. Jedoch ist es derzeit nicht möglich, das Methanol und somit auch das Formaldehyd-Harnstoff-Gemisch in ausreichender Menge und wirtschaftlich sinnvoll unter Vermeidung der Verminderung der Wirtschaftlichkeit im Anlagenverbund selber herzustellen.

Es ist bekannt, aus gewissen Gasströmen auch in einer Ammoniakanlage Methanol und aus dem Harnstoff-Formaldehyd herzustellen.

In der WO2019122809A1 ist ein Verfahren zur Co-Produktion von Methanol und Ammoniak beschrieben, umfassend die Schritte: (a) Bilden eines ersten Synthesegasstroms durch Umsetzen eines ersten Teils eines Kohlenwasserstoffeinsatzmaterials und Dampf in einem Dampfreformer, (b) Bilden einer zweiten Synthese Gasstrom parallel zum ersten Synthesegasstrom durch Umsetzen eines zweiten Teils des Kohlenwasserstoffeinsatzmaterials mit einem sauerstoffhaltigen Gas und Dampf in einem autothermen Reformer, (c) Synthetisieren von Methanol aus einem ersten Prozessgas, das den ersten Synthesegasstrom umfasst, und (d) Synthetisieren von Ammoniak aus einem zweiten Prozessgas, das aus dem zweiten Synthesegasstrom hergestellt wurde, wobei ein wasserstoffhaltiger Spülstrom aus dem

Methanolsyntheseschritt (c) gewonnen wird und ein Teil des Spülgasstroms dem autothermen Reformier zugeführt wird und/ oder das zweite Synthesegas in Schritt (b).

In der WO2018185459A1 wird ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd-stabilisiertem Harnstoff beschrieben, umfassend die Schritte: (a) Erzeugen eines Synthesegases; (b) Unterziehen des Synthesegases einer oder mehreren Stufen einer Wasser-Gas-Konvertierung in einem oder mehreren Wasser-Gas-Konvertierungsreaktoren, um ein konvertiertes Gas zu bilden; (c) Kühlen des gewandelten Gases unter den Taupunkt und Wiedergewinnen von Kondensat, um ein getrocknetes gewandeltes Gas zu bilden; (d) Gewinnen von Kohlendioxid aus dem getrockneten gewandelten Gas in einer Kohlendioxid-Entfernungseinheit, um ein an Kohlendioxid abgereichertes Synthesegas zu bilden; (e) Synthese von Methanol aus dem an Kohlendioxid abgereicherten Synthesegas in einer Methanolsyntheseeinheit und Rückgewinnung des Methanols und eines Methanolsyntheseabgases; (f) Unterwerfen mindestens eines Teils des wiedergewonnenen Methanols einer Oxidation mit Luft, um Formaldehyd in einer Stabilisator-Produktionseinheit zu bilden; (g) Unterwerfen des Methanolsyntheseabgases einer Methanisierung in einem Methanisierungsreaktor, der einen Methanisierungskatalysator enthält, um ein Ammoniaksynthesegas zu bilden; (h) Synthetisieren von Ammoniak aus dem Ammoniak-Synthesegas in einer Ammoniak-Produktionseinheit und Rückgewinnen des Ammoniaks; (i) Umsetzen eines Teils des Ammoniaks und mindestens eines Teils des rückgewonnenen Kohlendioxidstroms in einer Harnstoffproduktionseinheit, um einen Harnstoffstrom zu bilden; und (j) Stabilisieren des Harnstoffs durch Mischen des Harnstoffstroms und eines unter Verwendung des in der Stabilisatorherstellungseinheit hergestellten Formaldehyd hergestellten Stabilisators, wobei die Kohlendioxid-Entfernungseinheit mittels Absorption unter Verwendung eines flüssigen Absorptionsmittels arbeitet und eine Absorptionsmittelregenerationseinheit umfasst. Das Verfahren umfasst das Gewinnen eines Kohlendioxid enthaltenden Gasstroms aus der Absorptionsmittelregenerationseinheit, das Komprimieren mindestens eines Teils des zurückgewonnenen Kohlendioxid enthaltenden Gasstroms, um einen komprimierten Kohlendioxid enthaltenden Gasstrom zu bilden, und das Leiten des komprimierten Kohlendioxid enthaltenden Gasstroms zur Methanolsyntheseanlage.

In der WO2017103564A1 wird ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd-stabilisiertem Harnstoff beschrieben, umfassend die Schritte: (a) Erzeugen eines Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Dampf enthaltenden Synthesegases in einer Synthesegas-Erzeugungseinheit, (b) Unterwerfen des Synthesegases eine oder mehrere Wasser-Gas-Shift-Stufen in einem oder mehreren Wasser-Gas-Shift-Reaktoren, um ein geschiftetes Gas zu bilden; (c) Kohlendioxid aus dem gewandelten Gas in einer Kohlendioxid-Entfernungseinheit gewonnen wird, um ein an Kohlendioxid abgereichertes Synthesegas zu bilden; (d) Synthese von Methanol aus dem an Kohlendioxid abgereicherten Synthesegas in einer Methanolsyntheseeinheit und Rückgewinnung des Methanols und eines Methanolsyntheseabgases, das Stickstoff, Wasserstoff und restliches Kohlenmonoxid umfasst; (e) Unterziehen mindestens eines Teils des wiedergewonnenen Methanols einer Oxidation mit Luft in einer Formaldehyd-Produktionseinheit; (f) Unterwerfen des Methanolsyntheseabgases einer Methanisierung in einem Methanisierungsreaktor, der einen Methanisierungskatalysator enthält, um ein Ammoniaksynthesegas zu bilden; (g) Synthetisieren von Ammoniak aus dem Ammoniak-Synthesegas in einer Ammoniak-Produktionseinheit und Gewinnen des Ammoniaks; (h) Umsetzen eines Teils des Ammoniaks und mindestens eines Teils des rückgewonnenen Kohlendioxidstroms in einer Harnstoffproduktionseinheit, um einen Harnstoffstrom zu bilden; und (i) Stabilisieren des Harnstoffs durch Mischen des Harnstoffstroms und eines Stabilisators, der unter Verwendung von aus der Formaldehyd-Produktionseinheit gewonnenem Formaldehyd hergestellt wurde, wobei ein Teil des von der Synthesegas-Erzeugungseinheit erzeugten Synthesegases entweder die eine oder die mehreren Wasser-Gas-Verschiebungen umgeht Reaktoren; die Kohlendioxid-Entfernungseinheit; oder der eine oder die mehreren Wasser-Gas-Shift-Reaktoren und die Kohlendioxid-Entfernungseinheit.

In der WO2018078318A1 wird ein integriertes Verfahren zur Herstellung eines mit Formaldehyd stabilisierten Harnstoffs beschrieben, umfassend die Schritte: (a) Erzeugen eines Synthesegases, umfassend Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Dampf in einer Synthesegas-Erzeugungseinheit; (b) Aufteilen des Synthesegases in einen ersten Synthesegasstrom und einen kleineren zweiten Synthesegasstrom; (c) Unterziehen des ersten Synthesegasstroms einer oder mehreren Stufen einer Wasser-Gas-Konvertierung in einem oder mehreren Wasser-Gas-Konvertierungsreaktoren, um

ein konvertiertes Gas zu bilden; (d) Kühlen des gewandelten Gases unter den Taupunkt und Wiedergewinnen von Kondensat, um ein getrocknetes gewandeltes Gas zu bilden; (e) Gewinnen von Kohlendioxid aus dem getrockneten gewandelten Gas in einer Kohlendioxid-Entfernungseinheit, um ein an Kohlendioxid angereichertes Synthesegas zu bilden; (f) Unterwerfen des an Kohlendioxid angereicherten Synthesegases einer Methanisierungsstufe in einem oder mehreren Methanisierungsreaktoren, um ein Ammoniak-Synthesegas zu bilden; (g) Synthetisieren von Ammoniak aus dem Ammoniak-Synthesegas in einer Ammoniak-Produktionseinheit und Gewinnen des Ammoniaks; (h) Umsetzen eines Teils des Ammoniaks und mindestens eines Teils des rückgewonnenen Kohlendioxidstroms in einer Harnstoffproduktionseinheit, um einen Harnstoffstrom zu bilden; und (i) Stabilisieren des Harnstoffs durch Mischen des Harnstoffstroms und eines unter Verwendung von Formaldehyd hergestellten Stabilisators, um einen stabilisierten Harnstoff zu bilden, wobei der Formaldehyd durch Schritte erzeugt wird, die umfassen; (1) Leiten des zweiten Teils des Synthesegases durch einen Wäscher, um Verunreinigungen daraus zu entfernen und ein gewaschenes Synthesegas zu bilden; (2) Synthese von Methanol aus dem gewaschenen Synthesegas in einer Methanolsyntheseeinheit und Gewinnung des Methanols und eines Methanolsyntheseabgases; (3) Kombinieren des Methanolsynthese-Abgases mit dem gewandelten Gas und (4) Unterziehen mindestens eines Teils des wiedergewonnenen Methanols einer Oxidation mit Luft in einer Formaldehyd-Stabilisator-Produktionseinheit, um Formaldehyd herzustellen.

In der WO2016132091A1 wird ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd beschrieben, umfassend (a) Unterziehen von Methanol einer Oxidation mit Luft in einer Formaldehyd-Produktionseinheit, wodurch ein formaldehydhaltiger Strom erzeugt wird; (b) Trennen des formaldehydhaltigen Stroms in einen Formaldehyd-Produktstrom und einen Formaldehyd-Abgasstrom; wobei der Abgasstrom, optional nach Behandlung in einer Abgasbehandlungseinheit, zu einer oder mehreren Stufen von: (i) Synthesegaserzeugung, (ii) Kohlendioxidentfernung, (iii) Methanolsynthese oder (iv) Harnstoffsynthese geleitet wird.

In der WO2016132092A1 wird ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd-stabilisiertem Harnstoff beschrieben, umfassend die Schritte: (a) Erzeugen eines

Synthesegases, umfassend Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Dampf in einer Synthesegas-Erzeugungseinheit; (b) Kohlendioxid aus dem Synthesegas gewonnen wird, um ein an Kohlendioxid abgereichertes Synthesegas zu bilden; (c) Synthese von Methanol aus dem an Kohlendioxid abgereicherten Synthesegas in einer Methanolsyntheseeinheit und Rückgewinnung des Methanols und eines Methanolsyntheseabgases, das Stickstoff, Wasserstoff und restliches Kohlenmonoxid umfasst; (d) Unterziehen mindestens eines Teils des wiedergewonnenen Methanols einer Oxidation mit Luft in einer Formaldehyd-Produktionseinheit; (e) Unterziehen des Methanolsyntheseabgases einer Methanisierung in einem Methanisierungsreaktor, der einen Methanisierungskatalysator enthält, um ein Ammoniaksynthesegas zu bilden; (f) Synthetisieren von Ammoniak aus dem Ammoniak-Synthesegas in einer Ammoniak-Produktionseinheit und Gewinnen des Ammoniaks; (g) Umsetzen eines Teils des Ammoniaks und mindestens eines Teils des rückgewonnenen Kohlendioxidstroms in einer Harnstoffproduktionseinheit, um einen Harnstoffstrom zu bilden; und (h) Stabilisieren des Harnstoffs durch Mischen des Harnstoffstroms und eines Stabilisators, der unter Verwendung von aus der Formaldehyd-Produktionseinheit gewonnenem Formaldehyd hergestellt wurde, wobei eine Luftquelle komprimiert und in einen ersten und einen zweiten Teil geteilt wird, wobei der erste Teil der Formaldehyd-Produktionseinheit zugeführt wird für die Oxidation von Methanol und der zweite Teil wird weiter verdichtet und der Synthesegas-Erzeugungseinheit zugeführt.

Aus der US4362655A ist eine Katalyse bekannt. Insbesondere betrifft die US4362655A ein katalytisches Metall oder eine katalytische Legierung oder beides in einer Form mit verbesserten katalytischen Eigenschaften und deren Verwendung in katalytischen Verfahren. Genauer gesagt umfasst ein erfindungsgemäßer Katalysator oder ein erfindungsgemäßes Katalysatorsubstrat mindestens einen Metall- und/oder Legierungskörper, der durch ein Schmelzspinn- oder ein Schmelzextraktionsverfahren hergestellt wurde.

Aus der WO2022064214A1 ist ein Verfahren zum Installieren von Katalysatorträgern in einem ersten ausgewählten Reaktorrohr eines Rohrreaktors. Das Verfahren umfasst die Schritte: i) Bereitstellen eines Installationswerkzeugs, wobei das Installationswerkzeug umfasst: a) einen Installationsrahmen; b) einen beweglichen Stößel, der an dem

Installationsrahmen montiert und so konfiguriert ist, dass er einen oder mehrere Katalysatorträger in das erste ausgewählte Reaktorrohr schiebt; und c) einen oder mehrere Anker zum lösbaren Befestigen des Installationsrahmens an dem Rohrreaktor; ii) Anbringen des Installationswerkzeugs an dem Rohrreaktor durch Eingreifen des einen oder der mehreren Anker in ein oder mehrere Reaktorrohre, die neben dem ersten ausgewählten Reaktorrohr angeordnet sind, um das auszurichten beweglicher Stempel mit dem ersten ausgewählten Reaktorrohr; und iii) Betätigen des beweglichen Stempels, um den einen oder die mehreren Katalysatorträger in das erste ausgewählte Reaktorrohr zu schieben.

Aus der WO2022064211A1 ist ein Reaktorrohr für einen Rohrreaktor und eine dem Reaktorrohr zugeordnete Haltevorrichtung bekannt, wobei das Reaktorrohr ein langgestrecktes Rohr umfasst, das eine Bohrung zum Aufnehmen eines Katalysators im Gebrauch definiert und einen Auslass an einem Ende der Bohrung zum Abführen des Katalysators aus der Bohrung aufweist; wobei die Haltevorrichtung so konfiguriert ist, dass sie zwischen einer ersten Position und einer zweiten Position drehbar ist; wobei in der ersten Position die Rückhaltevorrichtung zumindest teilweise den Auslass zum Zurückhalten des Katalysators innerhalb der Bohrung blockiert; und in der zweiten Position der Auslass ausreichend unbehindert ist, um ein Ablassen des Katalysators aus dem Auslass zu ermöglichen.

Ziel ist es, Quellen für die Methanol-, und anschließender Formaldehyd-Herstellung zu finden, die nicht dem primären Produktfluss entstammen und so auf Kosten der eigentlichen Produktion gehen, gleichzeitig aber, Methanol in ausreichender Menge bereit zu stellen.

Aufgabe der Erfindung ist es somit, eine wirtschaftliche und ausreichende Herstellung von Methanol und anschließend von Harnstoff-Formaldehyd in einer Ammoniak-Harnstoff-Anlage zu ermöglichen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch das Verfahren mit den in Anspruch 1 angegebenen Merkmalen sowie durch den Anlagenverbund mit den in Anspruch 5 angegebenen

Merkmale. Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen, der nachfolgenden Beschreibung sowie der Zeichnung.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient zur Herstellung von Ammoniak, der weiteren Umsetzung des Ammoniaks zu Harnstoff und anschließender Granulation des Harnstoffs. Derartige Anlagenverbünde zur Durchführung eines solchen Verfahren sind gut bekannt und weltweit im Einsatz. Als Granulationshilfsmittel wird hierbei bisher ein Formaldehyd-Harnstoff-Gemisch zugekauft und in den Prozess eingeführt. Um hier ein gewisses Maß an Eigenversorgung aufzubauen, wird die Wertschöpfung innerhalb des Anlagenverbundes ausgebaut. Dazu wird zusätzlich Methanol hergestellt. Das Methanol wird dann weiter zu Formaldehyd und das Formaldehyd wieder weiter zu einem Formaldehyd-Harnstoff-Gemisch umgesetzt. Das Formaldehyd-Harnstoff-Gemisch wird dann dem Harnstoff vor der Granulation zugegeben.

Erfindungsgemäß werden zur Methanolsynthese drei Gasströme kombiniert. Diese Gasströme speisen sich nicht aus dem Hauptgasstrom, also der Erzeugung von Wasserstoff beziehungsweise des Wasserstoff-Stickstoffgemisches, dem Konverterkreislauf zur Erzeugung von Ammoniak oder dem Ammoniakgasstrom zur Harnstoffsynthese. Es werden lediglich Gasströme verwendet, welche in Reinigungs- oder Abtrennungsprozessen anfallen und üblicherweise nur einer thermischen Verwertung zugeführt werden. Hierdurch hat das zusätzlich hergestellte Formaldehyd keinen Einfluss auf die erzeugte Menge an Ammoniak beziehungsweise Harnstoff. Gleichzeitig ist es durch die Kombination der ausgewählten Gasströme möglich, ausreichen Formaldehyd herzustellen. Als erster Gasstrom wird ein erster Aufarbeitungsgasstrom nach der Aufarbeitung einer Amin-Lösung eines Amin-Kohlendioxid-Wäschers ausgewählt. Der erste Aufarbeitungsgasstrom weist insbesondere Kohlendioxid, Wasserstoff und Stickstoff auf. Unter insbesondere wird im Zusammenhang mit der Zusammensetzung von Gasströmen verstanden, dass der Gasstrom üblicherweise wenigstens 90 Vol.-% der entsprechenden Bestandteile aufweist. Es können entsprechend andere Komponenten, beispielsweise Argon oder Kohlenmonoxid, in manchen Gasströmen vorkommen. Diese weiteren Komponenten liegen unter 10 Vol.-% in der Summe der weiteren Komponenten. Als zweiter Gasstrom wird ein erster Inertgasausschleusungsstrom aus dem Konverterkreis der

Ammoniaksynthese ausgewählt. Der erste Inertgasausschleusungsstrom wird nach einem wässrigen Ammoniakwäscher entnommen. Der erste Inertgasausschleusungsstrom weist insbesondere Wasserstoff und Methan auf. Als dritter Gasstrom wird ein zweiter Inertgasausschleusungsstrom ausgewählt. Der zweite Inertgasausschleusungsstrom wird nach einer Wasserstoffrückgewinnung entnommen. Der zweite Inertgasausschleusungsstrom weist insbesondere Methan, Stickstoff und etwas Wasserstoff auf. Diese drei Gasströme werden üblicherweise der thermischen Verwertung, entweder im Brenner des Primärreformers oder zur Verstromung verwendet. Daher hat die Verwendung dieser Gasströme keinen Einfluss auf die eigentliche Produktion von Ammoniak und Harnstoff, sondern beeinflusst diesen Hauptgasstrom eben nicht. Gleichzeitig kann durch die Verwendung dieser Gasströme eine deutlich höhere Menge an Methanol im Vergleich zum Stand der Technik erzeugt werden, und so deutlich mehr als der Eigenbedarf an Methanol, und somit an Harnstoff-Formaldehyd gedeckt werden.

Ein wesentlicher Punkt ist hierbei, dass wie bisher eben nicht nach einem Gasstrom, beispielsweise den Hauptgasstrom anstelle eines Methanisators, ausgesucht wird, um Methanol herzustellen. Es werden vielmehr drei Gasströme verwendet, deren Zusammensetzung alleine für sich genommen, nicht sinnvoll verwendbar sind. Vielmehr macht es erst die Mischung, dass sich ein für die Synthese von Methanol geeignetes Gasgemisch ergibt, wohingegen jeder Gasstrom für sich alleine als ungeeignet erscheint.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden der erste Aufarbeitungsgasstrom, der erste Inertgasausschleusungsstrom und der zweite Inertgasausschleusungsstrom entsprechend der chemischen Zusammensetzung gemischt. Die Zusammensetzung des Mischungsgasstroms wird auf eine für die Methanolsynthese geeignete Zusammensetzung eingestellt. Die nicht für den Mischgasstrom verwendeten Anteile der drei Gasströme können beispielsweise einer thermischen Verwertung zugeführt werden. Bevorzugt erfolgt daher eine kontinuierliche Analyse der Zusammensetzung der drei Gasströme, um die Anteile der drei Gasströme an die aktuelle Zusammensetzung der drei Gasströme anpassen zu können. Da jeder der Ströme eine unterschiedliche Zusammensetzung aufweist kann so ein optimales

Verhältnis insbesondere von Kohlendioxid zu Wasserstoff für die Methanolsynthese eingestellt werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird kein Gasstrom direkt aus dem Hauptgasstrom der Methanolsynthese zugeführt.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das in der Methanolsynthese nicht umgesetzte Restgas dem Amin-Kohlendioxid-Wäscher zugeführt. Hierdurch kann insbesondere nicht umgesetzter Wasserstoff der Ammoniaksynthese erneut zugeführt werden, was insgesamt die Effizienz weiter steigert.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung einen Anlagenverbund mit einer Anlage zur Herstellung von Ammoniak, einer Anlage zur Herstellung von Harnstoff aus Ammoniak und einer Harnstoffgranulationsanlage. Derartige Anlagenverbünde sind bekannt und in großer Zahl im Einsatz. Die Anlage zur Herstellung von Ammoniak weist einen Reformer und einen Konverterkreis mit einem Konverter auf. Zwischen dem Reformer und dem Konverterkreis ist ein Amin-Kohlendioxid-Wäscher angeordnet. Dieser entfernt das Kohlendioxid aus dem Gasstrom, sodass hinter dem Wäscher der Gasstrom praktisch nur Wasserstoff und Stickstoff aufweist und so für die Umsetzung zu Ammoniak im Konverter geeignet ist. Gleichzeitig liefert der Wäscher das für die Harnstoffsynthese benötigte Kohlendioxid als zweites Edukt neben dem Ammoniak. Der Konverterkreis weist eine Inertgasausschleusung auf. Dieses ist notwendig, sonst würde sich zum Beispiel Argon im Konverterkreis mit der Zeit immer weiter anreichern, die Partialdrücke von Wasserstoff und Stickstoff und damit die Ausbeute würden sinken. Daher ist es notwendig und üblich, eine entsprechende Inertgasausschleusung vorzunehmen, die eine möglichst weitgehende, aber nie vollständige Rückgewinnung der Nutzgase, insbesondere des Wasserstoffs sowie des Ammoniaks ermöglicht. Die Inertgasausschleusung weist daher einen wässrigen Ammoniakwäscher und eine Wasserstoffrückgewinnung auf. Diese Komponenten weist praktisch jede heutige Anlage zur Herstellung von Ammoniak und Harnstoff auf.

Um zusätzlich wenigstens einen Teil des benötigten Formaldehyd-Harnstoff-Gemisches selbst herstellen zu können, ist es bekannt, den Anlagenverbund zu erweitern. Der

Anlagenverbund weist eine Methanolsynthesevorrichtung auf. Der Anlagenverbund weist weiter eine Formaldehydsynthesevorrichtung auf, um aus dem Methanol Formaldehyd herzustellen. Der Anlagenverbund weist weiter eine Vorrichtung zur Herstellung eines Formaldehyd-Harnstoff-Gemisches auf. Die Methanolsynthesevorrichtung ist zur Überführung von Methanol mit der Formaldehydsynthesevorrichtung verbunden. Die Formaldehydsynthesevorrichtung ist zur Überführung von Formaldehyd mit der Vorrichtung zur Herstellung eines Formaldehyd-Harnstoff-Gemisches verbunden. Die Vorrichtung zur Herstellung eines Formaldehyd-Harnstoff-Gemisches ist zur Überführung von Formaldehyd-Harnstoff-Gemisch mit der Harnstoffgranulationsanlage verbunden.

Wesentlich ist nun, welche Gasströme verwendet werden, um das Methanol herzustellen, also welche Teile des Anlagenverbunds zur Überführung von Gasströmen mit der Methanolsynthesevorrichtung verbunden sind. Hierbei sollen die verwendeten Gasströme eben nicht die Produktion von Ammoniak beziehungsweise Harnstoff reduzieren und so die eigentliche Produktmenge reduzieren und dadurch die Wirtschaftlichkeit gesenkt werden. Vielmehr sollen gerade andere Gasströme verwendet werden, um die Wirtschaftlichkeit des Anlagenverbunds zu erhalten und durch den Verzicht auf Zukauf des Formaldehyd-Harnstoff-Gemisches

Erfindungsgemäß ist der Amin-Kohlendioxid-Wäscher derart mit der Methanolsynthesevorrichtung verbunden, sodass der bei der Aufarbeitung der Amin-Lösung entstehende Kohlendioxid-, Methan- und Wasserstoff-haltige Aufarbeitungsgasstrom in die Methanolsynthesevorrichtung überführt wird. Als zweites ist die Inertgasausschleusung derart mit der Methanolsynthesevorrichtung verbunden, sodass zum einen die Inertgasausschleusung hinter dem wässrigen Ammoniakwäscher mit der Methanolsynthesevorrichtung verbunden ist, sodass der erster Inertgasausschleusungsstrom, welcher insbesondere Wasserstoff und Methan aufweist, in die Methanolsynthesevorrichtung überführt wird. Weiter ist die Inertgasausschleusung derart mit der Methanolsynthesevorrichtung verbunden, sodass zum anderen die Inertgasausschleusung nach einer Wasserstoffrückgewinnung mit der Methanolsynthesevorrichtung verbunden ist, sodass der zweite Inertgasausschleusungsstrom, welcher insbesondere Methan, Stickstoff und etwas Wasserstoff aufweist, in die Methanolsynthesevorrichtung überführt wird.

Diese drei Gasströme weisen unterschiedliche Gaszusammensetzungen auf und würden im Normalfall einer thermischen Verwertung zugeführt. Dadurch, dass diese über die genannten Verbindungen der Methanolsynthesevorrichtung zugeführt werden, und erst durch die Zusammenführung aller drei Verbindungen zur Methanolsynthesevorrichtung dort eine Gaszusammensetzung erreicht wird, welche für die Methanolsynthese geeignet ist.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist der Anlagenverbund eine Mischeinrichtung auf. Die Mischvorrichtung ist vor der Methanolsynthesevorrichtung angeordnet und mit dieser zur Überführung eines Mischgasstromes verbunden. Der Mischvorrichtung wird der Aufarbeitungsgasstrom, der erste Inertgasausschleusungsstrom und der zweite Inertgasausschleusungsstrom zugeführt. Die Mischvorrichtung ist zur mengenmäßig variablen Mischung der drei Gasströme ausgebildet. Damit kann die Mischvorrichtung auf eine veränderliche Zusammensetzung der drei Gasströme reagieren und eine für die Methanolsynthese geeignete Gasmischung erstellen. Daher kann die Mischvorrichtung mit einer Vorrichtung zur thermischen Verwertung verbunden sein, um den nicht benötigten Gasstromanteil dort einer thermischen Verwertung, beispielsweise in einem Brenner eines Primärreformers, zuführen zu können.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung besteht keine Verdringung zwischen dem Hauptgasstrom und der Methanolsynthesevorrichtung.

Nachfolgend ist der erfindungsgemäße Anlagenverbund anhand eines in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Fig. 1 Fließschema

In Fig. 1 ist ein beispielhafter Anlagenverbund schematisch und stark vereinfacht dargestellt. Insbesondere Kompressoren und Wärmetauscher werden zur Vereinfachung weggelassen. Über eine Erdgas-Wasser-Zufuhr 10 wird Kohlenwasserstoff und Wasser dem Primärreformer 11 zugeführt. Der Primärreformer ist beheizt, es erfolgt eine

Dampfreformierung. Das aus dem Primärreformer 11 austretende Gasgemisch wird durch eine Luftzufuhr mit Luft versehen, um Sauerstoff für eine Verbrennung und Stickstoff für die Ammoniaksynthese bereitzustellen. Im Sekundärreformer erfolgt eine autotherme Reformierung, sodass das Gasgemisch am Ende idealer Weise aus insbesondere Wasserstoff, Stickstoff und Kohlendioxid besteht. Das Gasgemisch durchläuft einen Amin-Kohlendioxid-Wäscher 20 zur Abtrennung des Kohlendioxids und anschließend einen Methanisator 25, in welchem noch vorhandenes Kohlenmonoxid (Katalysatorgift) mit Wasserstoff zu Methan umgesetzt wird. Das Gasgemisch wird dann in den Konverterkreis eingeführt. Im Konverterkreis ist der Konverter 30, in dem die Umsetzung von Wasserstoff und Stickstoff an einem Katalysator zu Ammoniak erfolgt, wobei es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt und keine vollständige Umsetzung erreicht wird. Daher wird im Ammoniakabscheider 31 Ammoniak abgeschieden. Das abgeschiedene Ammoniak wird in die Anlage zur Herstellung von Harnstoff 40 und der dort hergestellte Harnstoff in die Harnstoffgranulationsanlage 41 geführt.

Der Amin-Kohlendioxid-Wäscher 20 ist über einen Amin-Kreislauf mit einer Kohlendioxidabtrennung 21 verbunden, in dem das gebundene Kohlendioxid wieder freigesetzt wird und als Kohlendioxidstrom 23 zur Harnstoffsynthese der Anlage zur Herstellung von Harnstoff 40 zugeführt wird. Zusätzlich weist der Amin-Kreislauf eine Amin-Aufbereitung 22 auf. Die Amin-Aufbereitung 22 und die Kohlendioxidabtrennung 21 können auch in einer gemeinsamen Vorrichtung kombiniert sein. Der in der Amin-Aufbereitung 22 Aufbereitungsgasstrom 24 wird als ein Gasstrom der Methanolsynthesevorrichtung 50 zugeführt.

Der Konverterkreis weist weiter zusätzlich eine Inertgasausschleusung 32 auf. Diese kann auch in einer gemeinsamen Vorrichtung mit dem Ammoniakabscheider 31 ausgebildet sein. Die Inertgasausschleusung 32 weist einen wässrigen Ammoniakwäscher 33 auf, von dem ein erster Inertgasausschleusungsstrom 36 erzeugt und der Methanolsynthesevorrichtung 50 zugeführt wird. Weiter weist die Inertgasausschleusung 32 eine Wasserstoffrückgewinnung 34 auf. In der Wasserstoffrückgewinnung 34 wird der zweite Inertgasausschleusungsstrom 37 erzeugt und als dritter Gasstrom der Methanolsynthesevorrichtung 50 zugeführt.

Das in der Methanolsynthesevorrichtung 50 wird der Formaldehydsynthesevorrichtung 51 zugeführt und das dort erzeugte Formaldehyd der Vorrichtung zur Herstellung eines Formaldehyd-Harnstoff-Gemisches 52. Der Vorrichtung zur Herstellung eines Formaldehyd-Harnstoff-Gemisches 52 wird ebenfalls Harnstoff aus der Anlage zur Herstellung von Harnstoff 40 zugeführt. Das in der Vorrichtung zur Herstellung eines Formaldehyd-Harnstoff-Gemisches 52 hergestellte Formaldehyd-Harnstoff-Gemisch wird mit dem Hauptstrom des Harnstoffs vermischt und der Harnstoffgranulationsanlage 41 zugeführt.

Bezugszeichen

- 10 Erdgas-Wasser-Zufuhr
- 11 Primärreformer
- 12 Luftzufuhr
- 13 Sekundärreformer
- 20 Amin-Kohlendioxid-Wäscher
- 21 Kohlendioxidabtrennung
- 22 Amin-Aufbereitung
- 23 Kohlendioxidstrom
- 24 Aufarbeitungsgasstrom
- 25 Methanisator
- 30 Konverter
- 31 Ammoniakabscheider
- 32 Inertgasausschleusung
- 33 wässriger Ammoniakwäscher
- 34 Wasserstoffrückgewinnung
- 35 Inertgasstrom
- 36 erster Inertgasausschleusungsstrom
- 37 zweiter Inertgasausschleusungsstrom
- 40 Anlage zur Herstellung von Harnstoff
- 41 Harnstoffgranulationsanlage
- 50 Methanolsynthesevorrichtung
- 51 Formaldehydsynthesevorrichtung
- 52 Vorrichtung zur Herstellung eines Formaldehyd-Harnstoff-Gemisches

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak, weiteren Umsetzung des Ammoniaks zu Harnstoff und anschließender Granulation des Harnstoffs, wobei zusätzlich Methanol hergestellt wird, wobei das Methanol zu Formaldehyd und das Formaldehyd zu einem Formaldehyd-Harnstoff-Gemisch umgesetzt wird, wobei das Formaldehyd-Harnstoff-Gemisch dem Harnstoff vor der Granulation zugegeben wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Methanolsynthese drei Gasströme kombiniert werden, wobei als erster Gasstrom ein erster Aufarbeitungsgasstrom (24) nach der Aufarbeitung einer Amin-Lösung eines Amin-Kohlendioxid-Wäschers (20) ausgewählt wird, wobei der erste Aufarbeitungsgasstrom (24) insbesondere Kohlendioxid, Wasserstoff und Stickstoff aufweist, wobei als zweiter Gasstrom ein erster Inertgasausschleusungsstrom (36) aus dem Konverterkreis der Ammoniaksynthese ausgewählt wird, wobei der erste Inertgasausschleusungsstrom (36) nach einem wässrigen Ammoniakwäscher (33) entnommen wird, wobei der erste Inertgasausschleusungsstrom (36) insbesondere Wasserstoff und Methan aufweist, wobei als dritter Gasstrom ein zweiter Inertgasausschleusungsstrom ausgewählt wird, wobei der zweite Inertgasausschleusungsstrom (37) nach einer Wasserstoffrückgewinnung (34) entnommen wird, wobei der zweite Inertgasausschleusungsstrom (37) insbesondere Methan, Stickstoff und etwas Wasserstoff aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der erste Aufarbeitungsgasstrom (24), der erste Inertgasausschleusungsstrom (36) und der zweite Inertgasausschleusungsstrom (37) entsprechend der chemischen Zusammensetzung gemischt werden, wobei die Zusammensetzung des Mischungsgasstroms auf eine für die Methanolsynthese geeignete Zusammensetzung eingestellt wird.
3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** kein Gasstrom direkt aus dem Hauptgasstrom der Methanolsynthese zugeführt wird.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das in der Methanolsynthese nicht umgesetztes Restgas dem Amin-Kohlendioxid-Wäscher (20) zugeführt wird.
5. Anlagenverbund mit einer Anlage zur Herstellung von Ammoniak, einer Anlage zur Herstellung von Harnstoff (40) aus Ammoniak und einer Harnstoffgranulationsanlage (41), wobei die Anlage zur Herstellung von Ammoniak einen Reformier und einen Konverterkreis mit einem Konverter (30) aufweist, wobei zwischen dem Reformier und dem Konverterkreis ein Amin-Kohlendioxid-Wäscher (20) angeordnet ist, wobei der Konverterkreis eine Inertgasausschleusung (32) aufweist, wobei die Inertgasausschleusung (32) einen wässrigen Ammoniakwäscher (33) und eine Wasserstoffrückgewinnung (34) aufweist, wobei der Anlagenverbund eine Methanolsynthesevorrichtung (50) aufweist, wobei der Anlagenverbund eine Formaldehydsynthesevorrichtung (51) aufweist, wobei der Anlagenverbund eine Vorrichtung zur Herstellung eines Formaldehyd-Harnstoff-Gemisches (52) aufweist, wobei die Methanolsynthesevorrichtung (50) zur Überführung von Methanol mit der Formaldehydsynthesevorrichtung (51) verbunden ist, wobei die Formaldehydsynthesevorrichtung (51) zur Überführung von Formaldehyd mit der Vorrichtung zur Herstellung eines Formaldehyd-Harnstoff-Gemisches (52) verbunden ist, wobei die Vorrichtung zur Herstellung eines Formaldehyd-Harnstoff-Gemisches (52) zur Überführung von Formaldehyd-Harnstoff-Gemisch mit der Harnstoffgranulationsanlage (41) verbunden ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Amin-Kohlendioxid-Wäscher (20) derart mit der Methanolsynthesevorrichtung (50) verbunden ist, sodass der bei der Aufarbeitung der Amin-Lösung entstehende Kohlendioxid-, Methan- und Wasserstoff-haltige Aufarbeitungsgasstrom (24) in die Methanolsynthesevorrichtung (50) überführt wird, wobei die Inertgasausschleusung (32) derart mit der Methanolsynthesevorrichtung (50) verbunden ist, sodass zum einen die Inertgasausschleusung (32) hinter dem wässrigen Ammoniakwäscher (33) mit der Methanolsynthesevorrichtung (50) verbunden ist, sodass der erster Inertgasausschleusungsstrom (36), welcher insbesondere Wasserstoff und Methan aufweist, in die Methanolsynthesevorrichtung (50) überführt wird, wobei die Inertgasausschleusung (32) derart mit der Methanolsynthesevorrichtung (50)

verbunden ist, sodass zum anderen die Inertgasausschleusung (32) nach einer Wasserstoffrückgewinnung (34) mit der Methanolsynthesevorrichtung (50) verbunden ist, sodass der zweite Inertgasausschleusungsstrom (37), welcher insbesondere Methan, Stickstoff und etwas Wasserstoff aufweist, in die Methanolsynthesevorrichtung (50) überführt wird.

6. Anlagenverbund nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anlagenverbund eine Mischeinrichtung aufweist, wobei die Mischvorrichtung vor der Methanolsynthesevorrichtung (50) angeordnet ist, wobei der Mischvorrichtung der Aufarbeitungsgasstrom (24), der erste Inertgasausschleusungsstrom (36) und der zweite Inertgasausschleusungsstrom (37) zugeführt wird, wobei die Mischvorrichtung zur mengenmäßig variablen Mischung der drei Gasströme ausgebildet ist.
7. Anlagenverbund nach einem der Ansprüche 5 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** keine Verdingung zwischen dem Hauptgasstrom und der Methanolsynthesevorrichtung (50) besteht.

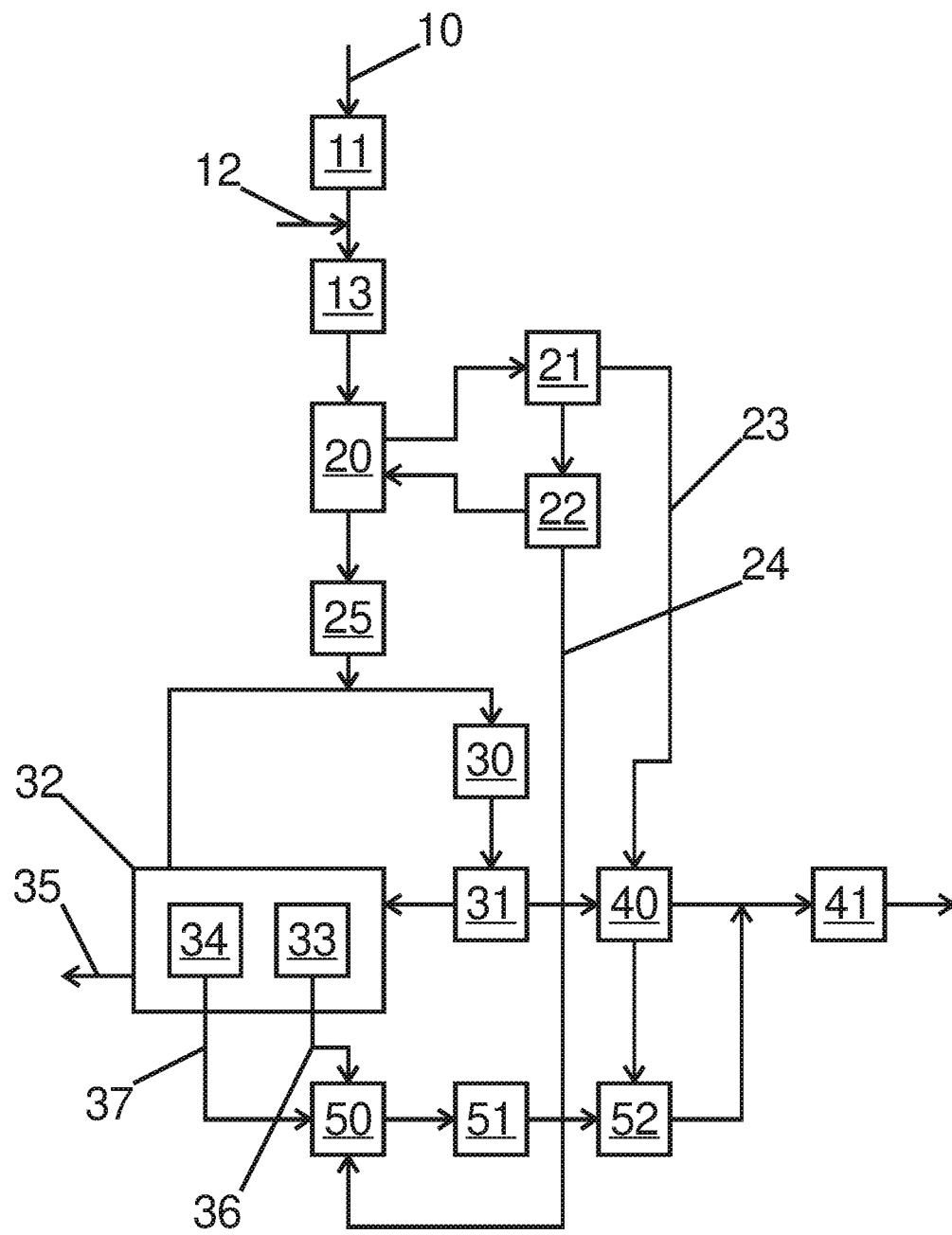


Fig. 1