



УКРАЇНА

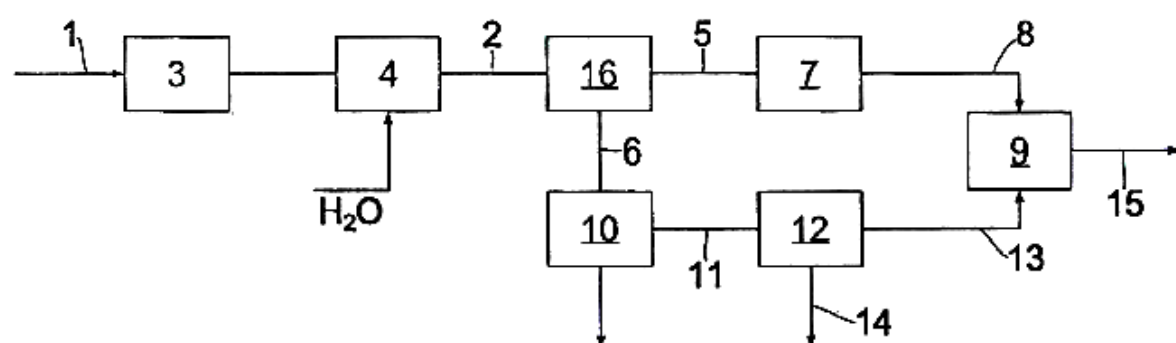
(19) **UA** (11) **120174** (13) **C2**
(51) МПК (2019.01)**C01C 1/04** (2006.01)
C01B 3/02 (2006.01)
C07C 273/04 (2006.01)
C07C 273/10 (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01)
C21B 7/00МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

(21) Номер заявки: а 2016 07703	(72) Винахідник(и): Майснер Крістоф (DE), Кротов Деніс (DE), фон Морштайн Олаф (DE), Крюгер Матіас Патрік (DE)
(22) Дата подання заявки: 11.12.2014	(73) Власник(и): ТІССЕНКРУПП АГ, ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen, Germany (DE)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.10.2019	(74) Представник: Слободянюк Алла Василівна, реєстр. №25
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 10 2013 113 980.9	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: EP 1031534 A1, 30.08.2000 DE 3335087 A1, 11.04.1985 US 5523483 A, 04.06.1996 JP 2002161303 A, 04.06.2002 CN 102101644 A, 22.06.2011
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 12.12.2013	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: DE	
(41) Публікація відомостей про заявку: 12.09.2016, Бюл.№ 17	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.10.2019, Бюл.№ 20	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: РСТ/EP2014/003315, 11.12.2014	

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ГАЗОПОДІБНОГО АМІАКУ І СО₂ ДЛЯ СИНТЕЗУ СЕЧОВИНИ**(57) Реферат:**

Винахід стосується способу отримання аміаку і СО₂ для синтезу сечовини. У способі, відповідно до винаходу, з металургійного газу, який містить доменний газ, щонайменше як компонент суміші, або складається з доменного газу, отримують технологічний газ, що містить як основні компоненти азот, водень і діоксид вуглецю. Технологічний газ поділяють для отримання газового потоку, що містить СО₂, і газової суміші, що складається, по суті, з N₂ і Н₂. Газоподібний аміак, придатний для синтезу сечовини, отримують з газової суміші за допомогою синтезу аміаку. З газового потоку, що містить СО₂, відводять СО₂ з чистотою і в кількості, що підходять для синтезу сечовини.

UA 120174 C2



Винахід відноситься до отримання аміаку і CO_2 для синтезу сечовини.

У промисловому масштабі сечовину отримують з NH_3 і CO_2 з утворенням в якості проміжного продукту карбамату амонію. Зазначений карбонат амонію утворюється швидко і повністю, якщо запобігається дисоціація за рахунок достатнього високого тиску реакції.

5 Утворений в екзотермічному процесі (з виділенням тепла) карбамат амонію в ендотермічному процесі (з поглинанням тепла) перетворюється в сечовину при проведенні подальших стадій розкладання за низького тиску, при цьому забезпечується можливість рециркуляції надмірної кількості газів назад в реактор. Хімічну реакцію утворення карбамату амонію здійснюють, використовуючи надлишок NH_3 з молярним співвідношенням NH_3/CO_2 , яке приблизно дорівнює

10 4, і яке зазвичай обирають на практиці.
Вихідними речовинами для синтезу сечовини є CO_2 і NH_3 . Оскільки в процесі синтезу аміаку в якості вторинного компонента отримують діоксид вуглецю, установка для отримання сечовини зазвичай функціонує у взаємозв'язку з установкою для отримання аміаку. Використовуються установки, в яких, в кінцевому рахунку, отримують сечовину з природного газу, води та повітря

15 за допомогою стадій технологічного процесу отримання водню, отримання аміаку і синтезу сечовини.

У зв'язку з викладеним вище завдання винаходу полягає в забезпеченні ефективного способу отримання газоподібних вихідних речовин для синтезу сечовини. Для проведення способу необхідно використовувати сирий неочищений газ, отриманий в якості побічного

20 продукту в процесі промислового виробництва. Сирий неочищений газ і зазначені стадії технологічного процесу слід вибирати так, щоб газоподібні компоненти, що містяться в сирому газі, по суті, повністю перетворювалися в аміак і CO_2 в пропорціях, необхідних для синтезу сечовини.

Для вирішення вищевказаної задачі винахід забезпечує спосіб, описаний у п.1 формули. Перевага здійснення способу відповідно до винаходу охарактеризовані в пп.2-9 формули винаходу.

Згідно з винаходом для отримання вихідних газоподібних речовин для синтезу сечовини використовується газ металургійного виробництва, який містить доменний газ щонайменше як компонент суміші або складається з доменного газу. Доменний газ отримують при виробництві

30 чавуну в доменній печі. Чавун в доменній печі отримують з залізної руди, добавок і, крім того, коксу та інших відновлюючих агентів, таких як вугілля, нафта або газ.
Як продукти реакцій відновлення неминуче утворюються CO_2 , водень і водяна пара. Доменний газ, що відводиться в ході доменного процесу, характеризується, крім наявності вищезазначених компонентів, високим вмістом азоту. Склад доменного газу залежить від

35 вихідної сировини і режиму роботи печі і підданий коливанням. Однак зазвичай доменний газ містить від 35 до 60 об. % N_2 , від 20 до 30 об. % CO , від 20 до 30 об. % CO_2 і від 2 до 15 об. % H_2 .

Крім того, в способі за даним винаходом, може бути використаний металургійний газ, який складається з газової суміші, утвореної з доменного газу та конвертерного газу, або з газової суміші, утвореної з доменного газу, конвертерного газу та коксового газу. Конвертерний газ, який утворюється в агрегатах-конвертерах сталеливарних заводів при переробці чавуну в

40 нерафіновану сталь, має високий вміст CO і, крім того, містить азот, водень і CO_2 . Типовий склад конвертерного газу містить від 50 до 70 об. % CO , від 10 до 20 об. % N_2 , приблизно 15 об. % CO_2 і приблизно 2 об. % H_2 . Коксовий газ отримують при коксуванні вугілля, і він характеризується високим вмістом водню і вмістом помітних кількостей CH_4 . Зазвичай коксовий газ містить від 55 до 70 об. % H_2 , від 20 до 30 об. % CH_4 , від 5 до 10 об. % N_2 , від 5 до 10 об. % CO . Додатково до складу коксового газу входять відсотки CO_2 , NH_3 і H_2S .

У способі відповідно до винаходу технологічний газ, який містить в якості основних компонентів азот, водень і діоксид вуглецю, отримують з металургійного газу, і цей технологічний газ піддають потім поділу з отриманням газового потоку, що містить CO_2 , і газової суміші, що складається, по суті, з N_2 і H_2 . Газоподібний аміак, придатний для синтезу сечовини, отримують зі вказаної газової суміші за допомогою синтезу аміаку. CO_2 відводять із зазначеного газоподібного потоку, що містить CO_2 , зі ступенем чистоти і в кількості, що підходять для синтезу сечовини. Описані вище обробка металургійного газу і стадії поділу можуть бути

50 узгоджені одна з одною таким чином, що аміак і CO_2 утворюються в співвідношеннях, необхідних для синтезу сечовини, і металургійний газ практично повністю може бути використаний для отримання газоподібних вихідних речовин, необхідних для синтезу сечовини.
Використання металургійного газу для отримання технологічного газу переважно передувє процес очищення газу. Очищення газу служить для відділення небажаних компонентів, зокрема,

60 смоли, сірки і сполук сірки, ароматичних вуглеводнів (бензол, толуол, ксилол (BTX)) і

вуглеводнів з високою температурою кипіння. Компонент металургійного газу, який представляє собою CO, може бути перетворений в CO₂ і H₂ за допомогою реакції конверсії водяного газу, в результаті проведення якої утворюється технологічний газ, який в якості основних компонентів містить азот, водень і діоксид вуглецю.

Технологічний газ потім піддають поділу, переважно за допомогою адсорбції за змінного тиску (PSA) з отриманням газової суміші, що складається по суті з азоту, водню і відхідного газу, який називають також відхідним газом процесу PSA, що містить CO₂. Призначення адсорбції за змінного тиску (PSA), яка відома в рівні техніки, представляє собою відділення і очищення водню. Стосовно до способу за винаходом, адсорбція за змінного тиску здійснюється в комбінації з попередньою обробкою газу для того, щоб встановлювалося бажане співвідношення концентрацій H₂ і N₂. Один аспект способу відповідно до винаходу полягає, таким чином, в об'єднанні процесів обробки газу, зокрема, процесу реакції конверсії водяного газу з адсорбцією за змінного тиску для отримання синтез-газу, придатного для синтезу аміаку, з металургійного газу, який містить доменний газ, щонайменше в якості компонента суміші або складається з доменного газу. Крім цього, вторинні компоненти, які є небажаними для синтезу аміаку, наприклад, аргон, метан або монооксид вуглецю, можуть бути видалені, або їх концентрація може бути зменшена за допомогою адсорбції за змінного тиску.

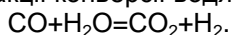
Адсорбція за змінного тиску виробляє багатий енергією відхідний газ (відхідний газ PSA) і до складу якого входить компонент технологічного газу, який представляє собою CO₂, і залишкові концентрації CO. Діоксид вуглецю (CO₂) для синтезу сечовини отримують зі згаданого відхідного газу PSA. У кращому здійсненні способу відповідно до даного винаходу компонент, що містить CO₂, відокремлюють від відхідного газу адсорбції за змінного тиску (відхідного газу PSA) і потім розділяють на газ, що містить високу концентрацію CO₂, для синтезу сечовини, і хвостовий газ з більш низькою концентрацією CO₂.

Винахід забезпечує також спосіб отримання сечовини, в якому карбонат амонію отримують з газоподібного аміаку і CO₂, використовуючи надлишок аміаку, і цей карбонат амонію піддають розкладанню на воду і сечовину. Згідно винаходу газоподібний аміак, необхідний для синтезу сечовини, і CO₂, який також необхідний для синтезу сечовини, отримують з металургійного газу, що містить доменний газ, щонайменше як компонент суміші, або складається з доменного газу. Для способу за цим винаходом істотно, щоб газоподібні вихідні речовини для синтезу сечовини були повністю отримані з металургійного газу. Газоподібні вихідні речовини для синтезу сечовини можуть бути отримані також за допомогою способу, описаного вище.

Винахід буде ілюстровано нижче за допомогою креслення, що відображає всього лише один ілюстративний приклад. На єдиній фігурі схематично представлений, в вигляді вельми спрощеної блок-схеми, спосіб отримання газоподібних вихідних матеріалів для синтезу сечовини.

Технологічний газ 2, що містить азот (N₂), водень (H₂) і діоксид вуглецю (CO₂) в якості основних компонентів, отримують з металургійного газу 1, який містить доменний газ, щонайменше як компонент суміші, і в ілюстративному прикладі складається з доменного газу, за допомогою способу, проілюстрованого на фігурі.

Доменний газ 1 має, наприклад, типовий склад, що містить 50 об. % N₂, 24 об. % CO₂, 21 об. % CO і приблизно 4 об. % H₂. Після процесу очищення 3 газу, в якому відокремлюються небажані компоненти, наприклад, смола, сірка та сполуки сірки, ароматичні вуглеводні (BTX) і високикиплячі вуглеводні, металургійний газ 1, що складається з доменного газу, за допомогою процесу обробки 4 газу перетворюється в технологічний газ 2, який складається по суті з N₂, H₂ і CO₂. Зазначена обробка 4 газу включає, зокрема, конверсію CO, в ході якої компонент металургійного газу 1, що представляє собою CO, перетворюється в CO₂ і H₂ за допомогою реакції конверсії водяного газу:



Після проведення конверсії або реакції конверсії водяного газу технологічний газ має склад, що містить приблизно 37 об. % CO₂, 21 об. % H₂ і 42 об. % N₂.

Технологічний газ 2 розділяють за допомогою адсорбції 16 за змінного тиску (PSA) з отриманням газової суміші 5, що складається по суті з N₂ і H₂, і відхідного газу 6, що містить CO₂. Газоподібний аміак 8, придатний для синтезу сечовини, отримують зі вказаної газової суміші, що містить N₂ і H₂, шляхом синтезу 7 аміаку. При синтезі 7 аміаку газова суміш, утворена з водню і азоту, може, наприклад, реагувати в присутності змішаного каталізатора на основі оксиду заліза, при тисках в діапазоні від 150 до 200 бар і при реакційній температурі від 350 до 550 °C.

CO₂ для синтезу 9 сечовини отримують з відхідного газу 6, відведеного з процесу адсорбції за змінного тиску. Відповідно до блок-схеми процесу, проілюстрованої на фігурі, компонент 11,

що містить CO_2 , відокремлюють від відхідного газу 6 процесу адсорбції за змінного тиску на першій стадії 10 поділу. Після цього поділ на газ 13, що має більш високу концентрацію діоксиду вуглецю, і хвостовий газ 14, що має більш низьку концентрацію CO_2 , здійснюють на другій стадії 12 поділу. Зазначений газ 13 є, зокрема, діоксидом вуглецю з чистотою, необхідної для синтезу сечовини.

CO_2 і NH_3 направляють в установку для отримання сечовини в пропорціях, необхідних для синтезу 9 сечовини. В установці для отримання сечовини виробляють карбонат амонію, використовуючи надлишок аміаку, і цей карбонат амонію перетворюється в сечовину 15 на наступних стадіях розкладання за низького тиску.

Спосіб, проілюстрований за допомогою фігури, може бути також реалізований з використанням в якості металургійного газу 1 газової суміші з доменного газу та конвертерного газу або з використанням газової суміші, утвореної з доменного газу, конвертерного газу та коксового газу.

ФОРМУЛА ВІНАХОДУ

1. Спосіб отримання газоподібного аміаку і CO_2 для синтезу сечовини, в якому з металургійного газу (1), що складається з газової суміші, утвореної з доменного газу та конвертерного газу, отримують технологічний газ (2), що містить як основні компоненти азот, водень і діоксид вуглецю, вказаний технологічний газ (2) поділяють з отриманням газового потоку (6), що містить CO_2 , і газової суміші (5), що складається, по суті, з N_2 і H_2 , із зазначеної газової суміші (5) за допомогою синтезу (7) аміаку отримують газоподібний аміак (8), придатний для синтезу (9) сечовини, із зазначеного газового потоку (6), що містить CO_2 , відводять CO_2 з чистотою і в кількості, що підходять для синтезу (9) сечовини.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що вказана газова суміш додатково містить коксовий газ.

3. Спосіб за п. 1 або п. 2, який **відрізняється** тим, що металургійний газ (1) очищають перед його використанням для отримання технологічного газу.

4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що компонент металургійного газу (1), що являє собою CO , перетворюють в CO_2 і H_2 шляхом проведення реакції (4) конверсії водяного газу.

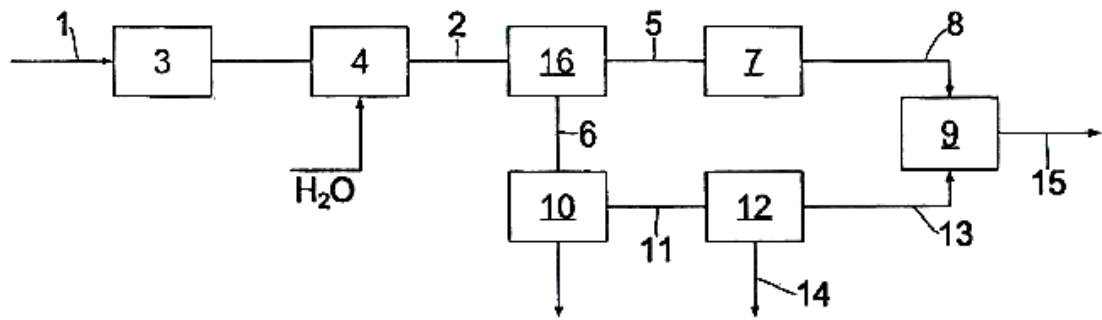
5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що технологічний газ (2) поділяють на компоненти за допомогою процесу адсорбції (16) за змінного тиску для отримання газової суміші (5), що складається, по суті, з N_2 і H_2 , і відхідного газу (6) процесу адсорбції за змінного тиску, що містить CO_2 .

6. Спосіб за п. 5, який **відрізняється** тим, що адсорбцію (16) за змінного тиску здійснюють таким чином, що в результаті технологічний газ (2) містить N_2 і H_2 в співвідношенні концентрацій, відповідному для синтезу (7) аміаку.

7. Спосіб за п. 5 або п. 6, який **відрізняється** тим, що CO_2 для синтезу (9) сечовини отримують з відхідного газу (6) процесу адсорбції (16) за змінного тиску.

8. Спосіб за п. 7, який **відрізняється** тим, що компонент (11), що містить CO_2 , відокремлюють від відхідного газу (6) процесу адсорбції (16) за змінного тиску і потім розділяють на газ (13), який має високу концентрацію діоксиду вуглецю для синтезу (9) сечовини, і хвостовий газ (14), що має більш низьку концентрацію CO_2 .

9. Спосіб отримання сечовини, в якому з газоподібного аміаку і CO_2 , використовуючи надмірну кількість аміаку, отримують карбонат амонію і здійснюють конверсію цього карбонату амонію в сечовину на наступних стадіях розкладання за низького тиску, який **відрізняється** тим, що газоподібний аміак, необхідний для синтезу сечовини, і CO_2 , який також необхідний для синтезу сечовини, отримують з металургійного газу, що складається з газової суміші, утвореної з доменного газу і конвертерного газу.



Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601