

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201891603 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2018.12.28(22) Дата подачи заявки
2016.12.16(51) Int. Cl. C07C 29/151 (2006.01)
C07C 29/152 (2006.01)
C07C 29/154 (2006.01)
C07C 31/04 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА

(31) 1600794.0

(32) 2016.01.15

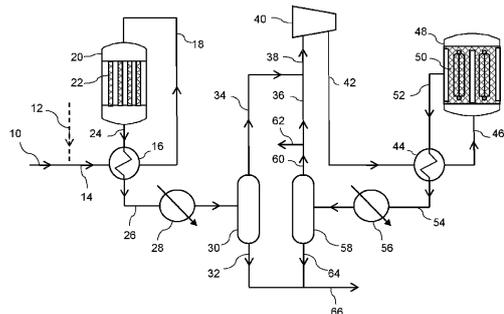
(33) GB

(86) PCT/GB2016/053960

(87) WO 2017/121981 2017.07.20

(71) Заявитель:
ДЖОНСОН МЭТТИ ДЭЙВИ
ТЕКНОЛОДЖИЗ ЛИМИТЕД (GB)(72) Изобретатель:
Иу Кар Чи (GB)(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Описан способ для синтеза метанола, включающий в себя стадии: (i) пропускания первой смеси синтез-газа, содержащей подпиточный газ, через первый реактор синтеза, содержащий охлажденный катализатор синтеза метанола, с получением первого потока газообразного продукта, (ii) извлечения метанола из первого потока газообразного продукта с получением посредством этого первой обедненной метанолом газовой смеси, (iii) объединения первой обедненной метанолом газовой смеси с потоком газа рециркуляционного контура с получением второй смеси синтез-газа, (iv) пропускания второй смеси синтез-газа через второй реактор синтеза, содержащий охлажденный катализатор синтеза метанола, с получением второго потока газообразного продукта, (v) извлечения метанола из второго потока газообразного продукта с получением посредством этого второй обедненной метанолом газовой смеси, и (vi) использования по меньшей мере части второй обедненной метанолом газовой смеси в качестве потока газа рециркуляционного контура, где первый реактор синтеза имеет более высокую теплопередачу на кубический метр катализатора, чем второй реактор синтеза, ни один из потоков газа рециркуляционного контура не подается в первую смесь синтез-газа, и коэффициент рециркуляции потока газа рециркуляционного контура с получением второй смеси синтез-газа находится в диапазоне от 1,1:1 до 6:1.



A1

201891603

201891603

A1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА

Это изобретение относится к способу синтезирования метанола.

Синтез метанола, как правило, осуществляют посредством пропускания синтез-газа, содержащего водород, оксиды углерода и любые инертные газы, при повышенных температуре и давлении, через один или более слоев катализатора синтеза метанола, который часто представляет собой состав, содержащий медь. Метанол, как правило, извлекают посредством охлаждения потока газообразного продукта ниже точки росы метанола и отделения продукта в виде жидкости. Сырой метанол обычно очищают перегонкой. Процесс часто проводят в контуре: таким образом, что поток остающегося непрореагировавшего газа обычно рециркулируется в реактор синтеза в качестве части синтез-газа через циркуляционный насос. Свежий синтез-газ, называемый подпиточным газом, добавляют в рециркулируемый непрореагировавший газ с получением потока синтез-газа. Продувочный поток часто отбирают из потока циркулирующего газа с тем, чтобы избежать накопления инертных газов.

Способ может быть осуществлен с использованием двух реакторов синтеза, где каждый из них содержит слой катализатора синтеза метанола.

Патент US 7790775 раскрывает способ для использования равновесных экзотермических газофазных реакций, включающий в себя стадии: (a) обеспечения добавления подпиточного газа в рециркуляционный поток, с получением потока подаваемого газа; (b) нагревания потока подаваемого газа; (c) пропускания потока подогретого подаваемого газа в первый реактор, содержащий катализатор для экзотермических газофазных реакций, в условиях, подходящих для реакции; (d) удаления продуктового потока, содержащего газообразный продукт и непрореагировавший газ из первого реактора; (e) охлаждения и частичной конденсации продуктового потока с получением газовой фазы и жидкой фазы; (f) отделения жидкой фазы, содержащей желательный продукт, из

продуктового потока и удаления упомянутой жидкой фазы; (g) отделения газовой фазы из продуктового потока с получением газового потока; (h) необязательного смешивания газового потока из продуктового потока с дополнительным подпиточным газом; (i) нагревания газового потока; (j) пропускания нагретого газового потока в конечный реактор, содержащий катализатор для экзотермических газофазных реакций в условиях, подходящих для реакции; (k) удаления конечного продуктового потока, содержащего газообразный продукт и непрореагировавшие газы, из конечного реактора; (l) охлаждения и частичной конденсации конечного продуктового потока с получением конечной газовой фазы и конечной жидкой фазы; (m) отделения конечной жидкой фазы, содержащей желательный продукт, из конечного продуктового потока и удаления упомянутой конечной жидкой фазы; и (n) отделения газовой фазы из конечного продуктового потока и рециркулирования газа на стадию (a); и, где газовый поток со стадии (g) подвергают сжатию перед нагреванием на стадии (i).

Патент US 8536235 раскрывает способ для синтеза метанола, включающий в себя стадии: (a) пропускания смеси синтез-газа, содержащей контурный газ и подпиточный газ, через первый реактор синтеза, содержащий катализатор синтеза метанола, где упомянутый реактор охлаждается кипящей водой под давлением, с получением смешанного газа, содержащего метанол, (b) охлаждения смешанного газа, содержащего метанол, (c) пропускания упомянутого охлажденного смешанного газа, содержащего метанол, через второй реактор синтеза, содержащий катализатор синтеза метанола, где синтезируют дополнительный метанол с получением потока газообразного продукта, (d) охлаждения упомянутого газообразного продукта с конденсацией метанола, (e) извлечения упомянутого метанола и возвращения непрореагировавшего газа в качестве контурного газа в упомянутый первый реактор синтеза, где смешанный газ, содержащий метанол, из первого реактора синтеза охлаждают в теплообменнике либо посредством упомянутого контурного газа, либо посредством упомянутого подпиточного газа.

Патент US 5827901 описывает способ, в котором метанол получают из синтез-газа, содержащего водород и оксиды углерода,

на медьсодержащих катализаторах при давлениях в диапазоне от 20 до 120 бар и температурах в диапазоне от 130° до 350°C. Синтез-газ сначала пропускают через первый реактор синтеза, где катализатор обеспечен в трубах, окруженных водой в качестве охладителя, который кипит при повышенном давлении. Из первого реактора первую смесь, содержащую газы и метанольный пар, отбирают и пропускают без охлаждения через второй реактор синтеза. Во втором реакторе катализатор охлаждают посредством синтез-газа, к которому добавлен подпиточный газ.

Патент US 8629191 описывает способ для получения метанола из синтез-газа, содержащего водород и оксиды углерода, где синтез-газ пропускают через первый, охлаждаемый водой реактор, в котором часть оксидов углерода каталитически превращают в метанол. Получающаяся в результате смесь, содержащую синтез-газ и метанольный пар, подают во второй, охлаждаемый газом реактор, в котором дополнительную часть оксидов углерода превращают в метанол. Впоследствии, метанол отделяют от синтез-газа, и синтез-газ рециркулируют в первый реактор. Охлаждающий газ течет через второй реактор параллельно смеси, отбираемой из первого реактора.

Патент US 5631302 описывает способ, в котором метанол каталитически получают из синтез-газа, содержащего водород и оксиды углерода, на медьсодержащих катализаторах при давлениях в диапазоне от 20 до 20 бар и температурах в диапазоне от 200 до 350°C. Синтез-газ пропускают через первый реактор синтеза, который состоит из реактора шахтного типа и содержит неподвижный слой медьсодержащего катализатора. Реакцию в реакторе шахтного типа проводят в адиабатическом режиме и без рециркулирования синтез-газа. Вместе с рециркуляционным газом, газовую смесь, которая не была подвергнута реакции в первом реакторе синтеза, пропускают через второй реактор синтеза, который содержит медьсодержащий катализатор, который размещается в трубах и подвергается непрямоу охлаждению (через стенку) посредством кипящей воды.

Патент 2014/0031438 A1 описывает способ получения метанола

из богатого инертными газами сингаза путем размещения каталитического предреактора выше по потоку перед одно- или многостадийным контуром синтеза, где первую часть сингаза превращают в метанол в каталитическом предреакторе. Кроме того, стадию отделения инертных газов, например, систему адсорбции переменного давления (короткоцикловой адсорбции) или мембранную систему, подсоединяют ниже по потоку после контура синтеза, где поток обогащенного водородом сингаза может быть возвращен в контур синтеза. В переработке богатого метаном сингаза, стадия отделения инертных газов также может включать установку автотермического риформинга, где метан превращается в оксиды углерода и водород, которые также возвращаются в контур синтеза.

Международная публикация WO 2014/012601 A1 описывает способ получения метанола, включающий в себя стадии: (a) обеспечения свежего синтез-газа для метанола, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода; (b) обеспечения потока рециркуляционного газа, содержащего непрореагировавший синтез-газ для метанола, и смешивания части рециркуляционного потока со свежим синтез-газом с получением потока технологического газа; (c) введения потока технологического газа в первую метанольную реакционную установку и проведения реакционного взаимодействия в присутствии катализатора синтеза метанола и получения первого выходящего потока, содержащего метанол и часть непрореагировавшего синтез-газа, содержащегося в рециркуляционном потоке; и (d) введения, по меньшей мере, другой части потока рециркуляционного газа во вторую метанольную реакционную установку и проведения реакционного взаимодействия, в присутствии катализатора синтеза метанола и получения второго выходящего потока, содержащего метанол и другую часть непрореагировавшего синтез-газа, содержащегося в рециркуляционном потоке, где рециркуляционный поток нагнетается с помощью обычного циркуляционного насоса.

Международная публикация WO 2014/206635 A1 описывает способ получения метанола в параллельных реакторах, включающий в себя стадии: (a) проведения реакции между оксидами углерода и водородом в присутствии катализатора синтеза метанола в первом

метанольном реакторе с получением первого метанолсодержащего выходящего потока, (b) введения непрореагировавшего синтез-газа во второй метанольный реактор и проведения реакционного взаимодействия в присутствии катализатора синтеза метанола с получением второго метанолсодержащего выходящего потока, где первый метанольный реактор и второй метанольный реактор подключены параллельно, (c) объединения первого и второго выходящих потоков, и (d) охлаждения и разделения объединенного и охлажденного выходящего потока на метанолсодержащую жидкую фазу и непрореагировавший синтез-газ, где катализатор синтеза метанола в первом метанольном реакторе подвергают непрямому охлаждению (через стенку) кипящей водой, а катализатор синтеза метанола во втором метанольном реакторе подвергают либо прямому, либо непрямому охлаждению посредством непрореагировавшего синтез-газа перед превращением во второй выходящий поток.

Заявка на патент DE 3518362 A1 описывает способ получения метанола, где, взяв за основу обычно применяемый способ синтеза метанола, в котором непрореагировавший синтез-газ рециркулируют на вход реактора, выше по потоку перед процессом рециркулирования располагают реактор для синтеза метанола, который работает без рециркулирования.

Авторы заявки пришли к ясному пониманию в том, что эффективность многостадийного синтеза метанола может быть улучшена в результате использования различных коэффициентов рециркуляции для различных типов реакционной установки.

В соответствии с вышеизложенным, изобретение предоставляет способ для синтеза метанола, включающий в себя стадии:

(i) пропускания первой смеси синтез-газа, содержащей подпиточный газ, через первый реактор синтеза, содержащий охлажденный катализатор синтеза метанола, с получением первого потока газообразного продукта,

(ii) извлечения метанола из первого потока газообразного продукта, с получением посредством этого первой обедненной метанолом газовой смеси,

(iii) объединения первой обедненной метанолом газовой смеси с потоком газа рециркуляционного контура с получением второй

смеси синтез-газа,

(iv) пропускания второй смеси синтез-газа через второй реактор синтеза, содержащий охлажденный катализатор синтеза метанола, с получением второго потока газообразного продукта,

(v) извлечения метанола из второго потока газообразного продукта, с получением посредством этого второй обедненной метанолом газовой смеси, и

(vi) использования, по меньшей мере, части второй обедненной метанолом газовой смеси в качестве потока газа рециркуляционного контура,

где первый реактор синтеза имеет более высокую теплопередачу на кубический метр катализатора, чем второй реактор синтеза, ни один из потоков газа рециркуляционного контура не подается в первую смесь синтез-газа, и коэффициент рециркуляции потока газа рециркуляционного контура с получением второй смеси синтез-газа находится в диапазоне от 1,1:1 до 6:1.

Настоящее изобретение применяет преимущества каждого типа реакционной установки, поэтому реактор имеет зону с нулевым коэффициентом рециркуляции в случае первого реактора синтеза и зону с высоким коэффициентом рециркуляции в случае второго реактора синтеза.

Под термином «коэффициент рециркуляции», авторы заявки понимают мольное соотношение потоков рециркулируемого по контуру газа к подпиточному газу, которые образуют смесь синтез-газа, подаваемую во второй реактор синтеза. В соответствии с этим, коэффициент рециркуляции для второго синтез-газа обуславливается долей контурного газа, объединенного с первой обедненной метанолом газовой смесью, которая выражена относительно подпиточного газа.

При том, что коэффициент рециркуляции потока газа рециркуляционного контура для получения второй смеси синтез-газа может находиться в диапазоне от 1,1:1 до 6:1, предпочтительно он находится в диапазоне от 1,5:1 до 6:1, более предпочтительно от 2:1 до 6:1.

Первый синтез-газ содержит подпиточный газ. Подпиточный газ обычно содержит водород, монооксид углерода и/или диоксид

углерода. Подпиточный газ может быть получен паровым риформингом метана или лигроина при использовании стандартных методов парового риформинга, включая предриформинг. Однако настоящее изобретение предоставляет особую эффективность при использовании реакционноспособных синтез-газов, вырабатываемых в ходе процессов, включающих стадию частичного окисления углеводорода, биомассы или углеродистого сырья. Под «реакционноспособными синтез-газами» авторы заявки понимают синтез-газ, содержащий водород, монооксид углерода и диоксид углерода, в котором соотношение (по объему) монооксида углерода к диоксиду углерода обычно составляет $\geq 2:1$, предпочтительно $\geq 5:1$. Такие способы включают комбинированный риформинг, где первую часть углеводородного сырья подвергают паровому риформингу, а вторую часть подвергают автотермическому риформингу; и получение газификацией угля или биомассы. Альтернативно, также могут быть использованы отходящие газы процессов очистки или других химических процессов, содержащие главным образом водород и оксиды углерода (в основном, монооксид углерода).

Применение более реакционноспособного синтез-газа приводит к меньшим используемым объемам катализатора, и большее количество теплоты, выделяемое в ходе реакции, дает выделение теплоты на единицу объема катализатора, которое может превышать более, чем в два раза, соответствующее выделение теплоты в способе на основе парового риформинга как такового. Таким образом, обеспечение эффективного охлаждения катализатора становится более важным, когда повышается соотношение монооксида углерода к диоксиду углерода в синтез-газе.

Подпиточный газ может быть пропущен напрямую в реактор синтеза метанола без разбавления другими газами. Это может быть осуществлено в том случае, когда подпиточный газ содержит умеренные количества монооксида углерода, например, в диапазоне 10-20% объем. CO. Такие синтез-газы могут быть получены посредством обычно применяемого парового риформинга углеводородов. Однако, при необходимости, стехиометрический состав первого синтез-газа может быть скорректирован, например,

добавлением водородсодержащего газового потока, с оптимизацией синтеза метанола в первом реакторе синтеза. Это особенно может иметь место, когда подпиточный газ содержит более высокие количества монооксида углерода, например, в диапазоне 20–35% объем. или 25–35% объем. Такие реакционноспособные синтез-газы могут быть получены, в частности, газификацией угля или биомассы, или в результате проведения процесса риформинга углеводородов на основе комбинированного риформинга или автотермического риформинга. В этих случаях, первый синтез-газ желателно разбавляют водородсодержащим газовым потоком, выбираемым из потока продувочного газа, поступающего из других процессов получения метанола, или потока водородного газа, получаемого, например, абсорбцией с перепадом давления или мембранным разделением подходящей водородсодержащей газовой смеси.

Состав первого синтез-газа на входе в первый реактор синтеза предпочтительно является следующим: 15–30% мольн. монооксида углерода, 0,5–10% мольн. диоксида углерода, 55–85% мольн. водорода и остаточное количество одного или более инертных газов. Давление первого синтез-газа на входе в первый реактор синтеза составляет предпочтительно 50–100 бар абс. Температура первого синтез-газа на входе в первый реактор синтеза составляет предпочтительно 200–250°C и на выходе из него составляет предпочтительно 230–280°C.

Состав второго синтез-газа на входе во второй реактор синтеза предпочтительно является следующим: 3–10% мольн. монооксида углерода, 0,5–10% мольн. диоксида углерода, 65–95% мольн. водорода и остаточное количество одного или более инертных газов. Давление второго синтез-газа на входе во второй реактор синтеза составляет предпочтительно 50–100 бар абс. Температура второго синтез-газа на входе во второй реактор синтеза составляет предпочтительно 215–250°C и на выходе из него составляет предпочтительно 250–300°C.

Один циркуляционный насос может быть использован для подачи комбинированного газа рециркуляционного контура и первой

обедненной метанолом газовой смеси во второй реактор синтеза.

В настоящем изобретении, по меньшей мере, часть второй обедненной метанолом газовой смеси используют в качестве потока газа рециркуляционного контура. В соответствии с этим, второй обедненный метанолом газ является источником потока газа рециркуляционного контура. Продувочный поток может быть извлечен из второго обедненного метанолом газа и/или из потока газа рециркуляционного контура.

При необходимости, например, если диаметр реактора имеет ограничение для перевозки, то для корректировки производительности и, соответственно, относительного размера первого и второго реакторов синтеза, некоторая доля подпиточного газа может пропускаться по байпасу в обход первого реактора синтеза и поступать в технологический контур с высоким коэффициентом рециркуляции в качестве вторичного сырья. Так, часть подпиточного газа в диапазоне 0–70% объем. может быть подана во второй реактор синтеза. Однако, по соображениям обеспечения эффективности, предпочтительно эта доля составляет $\leq 10\%$ объем. подпиточного газа и более предпочтительно 0% объем., то есть, байпас отсутствует, так что процесс осуществляется в последовательном режиме.

Первый реактор синтеза предпочтительно имеет конструкцию с более высокой теплопередачей относительно объема охлажденного катализатора. Теплопередача может быть удобно охарактеризована с помощью объемного коэффициента теплопередачи (объемного коэффициента UA). Объемный коэффициент теплопередачи может быть определен как величина, кратная полному коэффициенту теплопередачи, U, помножить на общую площадь теплопередачи A, в расчете на кубический метр охлажденного катализатора в реакторе. Хотя любой конвертер может быть использован в этом аспекте, однако желательно, чтобы первый реактор синтеза имел значение объемного коэффициента теплопередачи ≥ 50 кВт/м³/К и более предпочтительно ≥ 90 кВт/м³/К. Такие конвертеры включают конвертеры, где катализатор размещен во множестве труб, которые охлаждаются теплообменной средой.

Второй реактор синтеза имеет более низкую теплопередачу относительно объема охлажденного катализатора, чем первый реактор синтеза. Например, объемный коэффициент теплопередачи может составлять ≤ 40 кВт/м³/К. Второй реактор синтеза может быть любого типа, но высокая общая конверсия оксидов углерода в метанол сопровождается большими потоками рециркулирования или низкой температурой на выходе из конвертера. Имеется несколько типов конвертера, которые могут быть использованы, и они включают в себя: (i) конвертеры, имеющие один или более адиабатических слоев в отсутствие поверхности теплопередачи при контакте с катализатором, (ii) конвертеры с охлаждением газа, как например, конвертер с трубчатым охлаждением, конвертер изотермического получения метанола и охлаждаемый газом конвертер, и (iii) охлаждаемые водой конвертеры с радиальным потоком.

Первый и второй реакторы синтеза могут включать один или более реакторов.

В предпочтительном устройстве, первый реактор синтеза содержит катализатор синтеза метанола, размещенный в трубах, которые охлаждаются водой под давлением, и второй реактор синтеза содержит неподвижный слой катализатора синтеза метанола, который охлаждается в результате теплообмена либо с водой под давлением, либо со смесью синтез-газа, выбираемой из первой смеси синтез-газа и второй смеси синтез-газа.

Предпочтительно первый реактор синтеза представляет собой парогенерирующий конвертер с осевым потоком (aSRC). В таких реакторах синтез-газ обычно проходит вдоль вертикальных, содержащих катализатор труб, которые охлаждаются в результате теплообмена с кипящей водой под давлением. Катализатор может быть обеспечен в таблетированной форме непосредственно в трубах или может быть обеспечен в одном или более цилиндрических контейнерах, которые направляют поток синтез-газа как радиально, так и продольно для усиления теплопередачи. Содержащиеся таким образом катализаторы и их применение в синтезе метанола описаны в международной публикации W02012146904 (A1). Конвертер aSRC

обычно имеет объемный коэффициент теплопередачи ≥ 100 кВт/м³/К. Парогенерирующие конвертеры, в которых катализатор присутствует в трубах, охлаждаемых кипящей водой под давлением, предоставляют полезное средство для отведения тепла от катализатора. Однако, наряду с тем, что конвертер aSRC предоставляет самый высокий фактор охлаждения, он ухудшает использование объема реактора, поэтому оболочка реактора является относительно большой для количества катализатора, которое она вмещает. Кроме того, конвертеры aSRC могут подвергаться воздействию высокого перепада давления. При отсутствии рециркулирования в первый реактор синтеза, преимущества конвертера aSRC максимально возрастают при сведении к минимуму недостатков.

Второй реактор синтеза может представлять собой парогенерирующий конвертер с радиальным потоком, охлаждаемый газом конвертер или конвертер с трубчатым охлаждением. В каждом из них, слой конкретного катализатора охлаждается трубами или пластинами, через которые проходит охлаждающая теплообменная среда. Альтернативно, второй реактор синтеза может представлять собой реактор с резким охлаждением, в котором один или более слоев конкретного катализатора охлаждаются смесью синтез-газа, нагнетаемой в реактор внутрь слоев или между слоями.

В парогенерирующем конвертере с радиальным потоком (rSRC) синтез-газ обычно проходит радиально (по направлению вовнутрь или изнутри наружу) через слой конкретного катализатора, который охлаждается множеством труб или пластин, через которые подается кипящая вода под давлением в качестве охладителя. Такие реакторы известны и описаны, например, в патенте US4321234. Конвертер rSRC имеет более слабую теплопередачу, чем конвертер aSRC, но имеет очень низкий перепад давления, поэтому он благоприятно подходит для операции с высоким коэффициентом рециркуляции. Конвертер rSRC обычно имеет объемный коэффициент теплопередачи в диапазоне 12-24 кВт/м³/К.

В конвертере с трубчатым охлаждением (ТСС), слой катализатора охлаждается подаваемым синтез-газом, который проходит по трубам с открытыми концами, размещенным внутри слоя,

которые выгружают нагретый газ к катализатору. Конвертеры ТСС, таким образом, могут обеспечивать достаточную площадь охлаждения для более реакционноспособного синтез-газа, например, после комбинированного риформинга или газификации угля, но повышенная теплота реакции будет означать, что газовый поток циркуляционного контура будет недостаточным для отведения теплоты реакции, если коэффициент рециркуляции не будет высоким. Обычно конвертер ТСС имеет объемный коэффициент теплопередачи в диапазоне 6–15 кВт/м³/К. В качестве альтернативы конвертеру ТСС, охлаждаемый газом конвертер (GCC) может быть использован для охлаждения слоя катализатора путем пропускания синтез-газа по трубам в устройстве теплообменного типа. Конвертер GCC описан, например, в упомянутом ранее патенте US 5827901. Использование конвертера ТСС является предпочтительным по сравнению с конвертером GCC в том плане, что его проще и дешевле изготовить благодаря использованию открытых сверху труб и исключению верхнего коллектора и устранению всех обусловленных относительным расширением проблем, которые задает охлаждаемый газом конвертер. Таким образом, конвертер ТСС имеет преимущество, состоящее в низкой стоимости оборудования и в более низкой температуре на выходе, что способствует установлению равновесия реакции синтеза, но он имеет более низкую теплопередачу, чем конвертер aSRC, и более высокий перепад давления, чем rSRC.

В реакторе с резким охлаждением, один или более слоев конкретного катализатора охлаждаются смесью синтез-газа, нагнетаемой в реактор внутрь слоев или между слоями. В соответствии с этим, реактор с резким охлаждением имеет объемный коэффициент теплопередачи 0 кВт/м³/К. Такие реакторы описаны, например, в патентах US3458289, US3475136 и US4411877.

Альтернативные конструкции конвертера, как например, в случае конвертера Linde Variobar, содержащего слой катализатора синтеза метанола, охлаждаемый в результате теплообмена с кипящей водой, проходящей по змеевиковому теплообменнику внутри слоя, обычно имеют промежуточный объемный коэффициент теплопередачи 30–40 кВт/м³/К. Такие конвертеры могут быть использованы в

качестве второго реактора синтеза в комбинации, например, с парогенерирующим конвертером с осевым потоком, или могут быть использованы в качестве первого реактора синтеза в комбинации с реактором с резким охлаждением, конвертером с трубчатым охлаждением или даже с парогенерирующим конвертером с радиальным потоком.

Катализаторы синтеза метанола представляют собой предпочтительно медьсодержащие катализаторы синтеза метанола, в частности, катализатор синтеза метанола в первом и втором реакторах синтеза представляет собой конкретный катализатор с составом медь/оксид цинка/оксид алюминия. Особенно подходящими являются Mg-легированные катализаторы на основе меди/оксида цинка/оксида алюминия, которые описаны в патенте US 4788175. В первом и втором реакторах синтеза могут быть использованы одинаковые или различные катализаторы синтеза метанола.

Синтез метанола может быть осуществлен в первом и втором реакторах синтеза при повышенных температуре и давлении, например, давлениях в диапазоне от 20 до 120 бар абс. и температурах в диапазоне от 130°C до 350°C. В том случае, когда для газа рециркуляционного контура, поступающего в первый и второй реакторы синтеза, осуществляют двухстадийную или раздельную циркуляцию, они могут работать при одинаковых или различных давлениях. Так первый реактор может работать при более высоком давлении, при том же самом давлении или при более низком давлении, чем второй реактор. Это может предоставлять преимущества в извлечении метанола. В предпочтительном варианте осуществления, давление во втором реакторе синтеза является выше, чем давление в первом реакторе синтеза. Разность давлений между реакторами может составлять ≥ 4 бар. Циркуляционные насосы могут представлять собой обычно применяемые компрессоры, подходящим образом приспособленные для подготовки газа рециркуляционного контура к переработке при желательных давлениях.

Поток газообразного продукта, выведенный из второго реактора синтеза, обычно имеет температуры в диапазоне от 180 до

250°C.

Пропорция метанола, изготовленного в первом и втором реакторах, может находиться в диапазоне от 30:70 до 70:30, например, от 40:60 до 60:40 или 50:50.

Газовые смеси, подаваемые в первый и второй реакторы синтеза, могут быть нагреты перед подачей в реакторы. Нагревание может быть осуществлено путем обычного теплообмена с использованием подходящего теплообменного аппарата. Предпочтительно, первый и второй синтез-газы нагревают в газогазовых теплообменниках при использовании газообразных продуктов из реакторов. Другая корректировка температуры подаваемых газов или газообразных продуктов может быть осуществлена с помощью обычно применяемого теплообменного аппарата. Так потоки газообразного продукта из первого и второго реакторов синтеза могут быть охлаждены на одной или более стадиях теплообмена, например, посредством водяного или воздушного охлаждения, с конденсацией из них метанола, который может быть подходящим образом извлечен с помощью газо-жидкостных сепараторов. Охлаждение может быть проведено с полной или частичной конденсацией метанола из первого и второго потоков газообразного продукта. Предпочтительно весь метанол конденсируется из второго потока газообразного продукта. Потоки извлеченного жидкого метанола могут быть переработаны отдельно, но предпочтительно их комбинируют и пропускают на дальнейшую переработку, как например, на одну или более, предпочтительно на две или три, стадии перегонки с получением очищенного метанольного продукта.

Поток продувочного газа предпочтительно извлекают из технологического контура с тем, чтобы устранить накапливание инертных газов, таких как азот, метан и аргон, в контуре. Продувочный газ обычно содержит водород и оксиды углерода и может быть использован для извлечения водорода, например, абсорбцией с перепадом давления или при использовании подходящих мембран, или может быть подвергнут обработке на одной или нескольких дополнительных стадиях переработки, включающих автотермический риформинг, реакцию сдвига фаз 'вода-газ' и синтез

метанола. Продувочный газ может быть извлечен из первого обедненного метанолом газа или второго обедненного метанолом газа в зависимости от того, является ли стехиометрический состав подпиточного газа богатым водородом или богатым углеродом. Предпочтительно продувочный газ извлекают из второй обедненной метанолом газовой смеси и оставшейся обедненной метанолом газовой смеси, используемой в качестве газовой смеси рециркуляционного контура.

Изобретение будет дополнительно описано посредством фигуры, где;

Фигура 1 отражает способ согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, в котором применяются конвертеры aSRC и rSRC.

Специалистам в данной области будет ясно, что чертежи являются схематическими и, что дополнительные элементы оборудования, такие как сборники для сырья, насосы, вакуумные насосы, компрессоры, компрессоры для рециркулирования газа, датчики температуры, датчики давления, клапаны сброса давления, регулировочные клапаны, регуляторы расхода, регуляторы уровня, баки-накопители, резервуары для хранения и тому подобное, могут быть необходимы в промышленной установке. Обеспечение такого вспомогательного оборудования не входит в объем настоящего изобретения и соответствует обычно применяемой практике в химической инженерии.

На Фигуре 1, подпиточный газ линии 10, содержащий водород, монооксид углерода и диоксид углерода, необязательно объединяют с водородсодержащим газом, подаваемым по обозначенной пунктиром линии 12, и получающуюся в результате первую смесь синтез-газа пропускают по линии 14 в газо-газовый теплообменник 16, где ее нагревают посредством непрямого теплообмена с первым потоком газообразного продукта 24. Нагретую первую смесь синтез-газа подают по линии 18 на вход в парогенерирующий конвертер с осевым потоком 20, содержащий заполненные катализатором трубы 22, по которым пропускают смесь синтез-газа. Трубы охлаждают кипящей водой под давлением. Катализатор представляет собой конкретный катализатор медь/оксид цинка/оксид алюминия. Кипящую воду под

давлением подают в пространство внутри оболочки реактора, и смесь кипящей воды и пара отводят и направляют в паросборник (не показан). Реакция синтеза метанола протекает, когда синтез-газ проходит в продольном направлении по заполненным катализатором трубам 22 с образованием первого потока газообразного продукта, содержащего метанольный пар. Первый поток газообразного продукта извлекают на выходе из первого реактора синтеза 20 и подают по линии 24 в теплообменник 16, где его частично охлаждают. Частично охлажденный газ подают по линии 26 на одну или несколько дополнительных стадий теплообмена 28 с конденсацией из него метанола. Получающуюся в результате газо-жидкостную смесь пропускают в газо-жидкостной сепаратор 30, и жидкий метанол извлекают по линии 32. Первую обедненную метанолом газовую смесь, содержащую непрореагировавшие водород и оксиды углерода, извлекают из сепаратора 30 и подают по линии 34 в рециркуляционный контур, где ее объединяют с частью второго обедненного метанолом газа, подаваемого по линии 36 с получением второй смеси синтез-газа. Вторую смесь синтез-газа пропускают по линии 38 в циркуляционный насос 40. Циркуляционный насос подвергает сжатию вторую смесь синтез-газа, которую подают из циркуляционного насоса по линии 42 в газо-газовый теплообменник 44, где ее нагревают посредством непрямого теплообмена со вторым потоком газообразного продукта 52. Нагретый второй синтез-газ подают по линии 46 на вход парогенерирующего конвертера с радиальным потоком 48, содержащего слой катализатора синтеза метанола 50, пронизанный множеством теплообменных труб, по которым пропускают кипящую воду под давлением в качестве охладителя. Несмотря на то, что отражены трубы, также могут быть использованы альтернативные теплообменные устройства, такие как пластины, по которым может быть пропущен охладитель. Катализатор представляет собой конкретный катализатор медь/оксид цинка/оксид алюминия. Кипящую воду под давлением подают в трубное пространство реактора, и смесь кипящей воды и пара отводят и направляют в паросборник (не показан). Реакция синтеза метанола протекает тогда, когда синтез-газ проходит в радиальном направлении сквозь слой катализатора 50 с образованием второго

Композиция % мольн.							
H ₂ O	0,5	0,1	0,4	0,4	0,9	5,7	0,0
H ₂	65,8	82,0	68,5	68,5	58,5	0,4	69,7
CO	22,7	3,1	19,4	19,4	10,6	0,4	12,5
CO ₂	8,7	3,2	7,8	7,8	9,7	3,2	11,0
CH ₃ OH	0	0,4	0,1	0,1	15,2	89,8	0,9
Инертные газы	2,4	11,3	3,8	3,8	5,0	0,3	5,9

Поток	36	42	46	52	60	62	64
Давление МПа (абс)	7,6	8,3	8,2	8,0	7,7	7,6	7,7
Температура °C	50	59	153	241	50	50	50
Расход <u>кНм³/час</u> (пар)	1838	2196	2196	2040	1921	83	
Расход Тонна/час (жидкость)							146,5
Композиция % мольн.							
H ₂ O	0,1	0,1	0,1	1,8	0,1	0,1	29,8
H ₂	69,3	69,3	69,3	65,3	69,3	69,3	0,2
CO	2,3	3,9	3,9	2,1	2,3	2,3	0,0
CO ₂	3,8	5,0	5,0	3,7	3,8	3,8	0,8
CH ₃ OH	0,7	0,7	0,7	4,6	0,7	0,7	68,1
Инертные газы	23,8	20,9	20,9	22,5	23,8	23,8	0,9

Как показано на Фигуре 1, первый реактор синтеза (парогенерирующий конвертер с осевым потоком 20) имеет более высокую теплопередачу на кубический метр катализатора, чем второй реактор синтеза (конвертер с трубчатым охлаждением), ни один из потоков газа рециркуляционного контура не подается в первую смесь синтез-газа, и коэффициент рециркуляции потока газа рециркуляционного контура с получением второй смеси синтез-газа находится в диапазоне от 1,1:1 до 6:1.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ для синтеза метанола, включающий в себя стадии:

(i) пропускания первой смеси синтез-газа, содержащей подпиточный газ, через первый реактор синтеза, содержащий охлажденный катализатор синтеза метанола, с получением первого потока газообразного продукта,

(ii) извлечения метанола из первого потока газообразного продукта, с получением посредством этого первой обедненной метанолом газовой смеси,

(iii) объединения первой обедненной метанолом газовой смеси с потоком газа рециркуляционного контура с получением второй смеси синтез-газа,

(iv) пропускания второй смеси синтез-газа через второй реактор синтеза, содержащий охлажденный катализатор синтеза метанола, с получением второго потока газообразного продукта,

(v) извлечения метанола из второго потока газообразного продукта, с получением посредством этого второй обедненной метанолом газовой смеси, и

(vi) использования, по меньшей мере, части второй обедненной метанолом газовой смеси в качестве потока газа рециркуляционного контура,

где первый реактор синтеза имеет более высокую теплопередачу на кубический метр катализатора, чем второй реактор синтеза, ни один из потоков газа рециркуляционного контура не подается в первую смесь синтез-газа, и коэффициент рециркуляции потока газа рециркуляционного контура с получением второй смеси синтез-газа находится в диапазоне от 1,1:1 до 6:1.

2. Способ по п. 1, где подпиточный газ содержит монооксид углерода в диапазоне 10-20% объем. и пропускается напрямую в первый реактор синтеза метанола без разбавления другими газами.

3. Способ по п. 1, где подпиточный газ содержит монооксид углерода в диапазоне 20-35% объем. и разбавляется водородсодержащим потоком газа, выбранным из потока продувочного газа из других процессов получения метанола или из потока водородного газа.

4. Способ по любому из п.п. 1-3, где один циркуляционный

насос используют для подачи объединенного потока газа рециркуляционного контура и первой обедненной метанолом газовой смеси во второй реактор синтеза.

5. Способ по любому из п.п. 1-4, где коэффициент рециркуляции потока газа рециркуляционного контура с получением второй смеси синтез-газа находится в диапазоне от 1,5:1 до 6:1, предпочтительно от 2:1 до 6:1.

6. Способ по любому из п.п. 1-5, где первый реактор синтеза содержит катализатор синтеза метанола, размещенный в трубах, которые охлаждаются водой под давлением, второй реактор синтеза содержит неподвижный слой катализатора синтеза метанола, который охлаждается в результате теплообмена либо с водой под давлением, либо со смесью синтез-газа, выбираемой из первой смеси синтез-газа и второй смеси синтез-газа.

7. Способ по любому из п.п. 1-6, где первый реактор синтеза представляет собой парогенерирующий конвертер с осевым потоком (aSRC).

8. Способ по любому из п.п. 1-7, где второй реактор синтеза выбирают из парогенерирующего конвертера с радиальным потоком, конвертера с трубчатым охлаждением, охлаждаемого газом конвертера или реактора с резким охлаждением.

9. Способ по любому из п.п. 1-8, где катализаторы синтеза метанола представляют собой медьсодержащие катализаторы синтеза метанола, предпочтительно композиции, содержащие медь, оксид цинка и оксид алюминия.

10. Способ по любому из п.п. 1-9, где синтез метанола в первом и втором реакторах проводят при давлениях в диапазоне от 20 до 120 бар абс. и температурах в диапазоне от 130°C до 350°C.

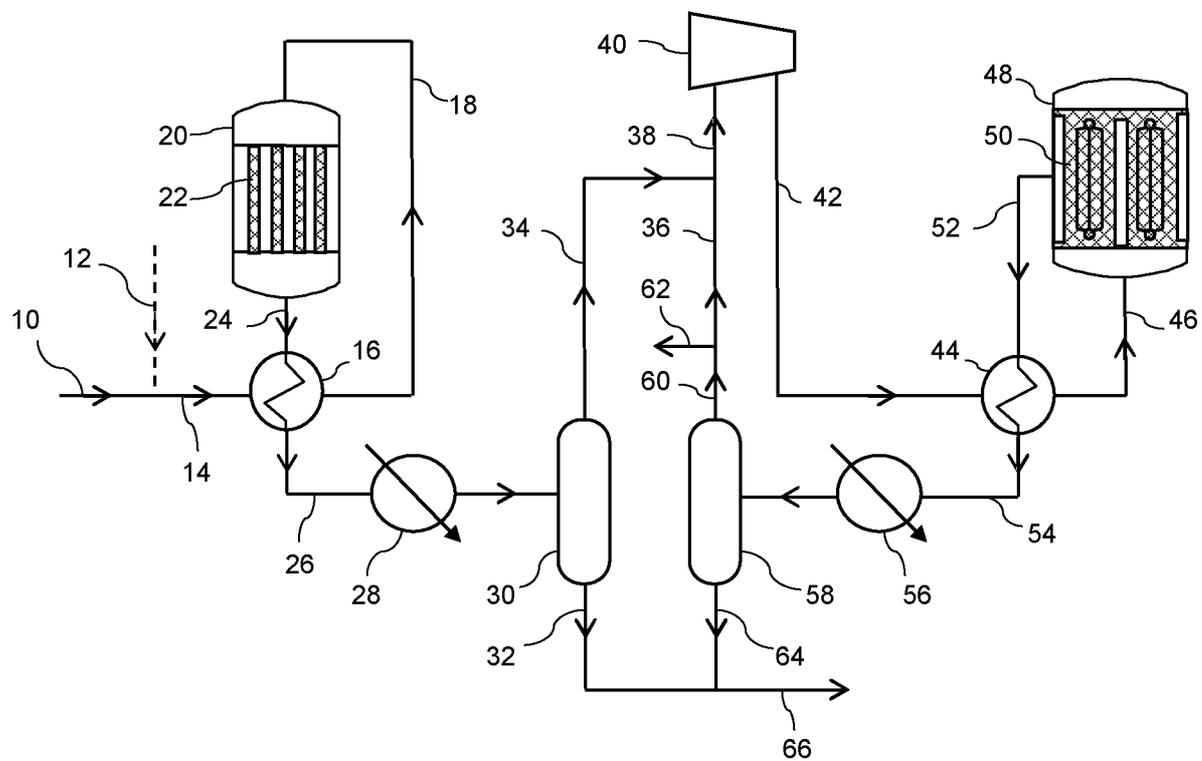
11. Способ по любому из п.п. 1-10, где смеси газов, подаваемые в первый и во второй реакторы синтеза, нагревают в газо-газовых теплообменниках при использовании газообразных продуктов, поступающих из реакторов.

12. Способ по любому из п.п. 1-11, где потоки газообразного продукта из первого и второго реакторов синтеза охлаждают на одной или нескольких стадиях теплообмена с конденсацией из них

метанола.

13. Способ по любому из п.п. 1-12, где поток продувочного газа извлекают из второй обедненной метанолом смеси газов и используют для извлечения водорода, или подвергают обработке на одной или нескольких дополнительных стадиях переработки, включающих в себя автотермический риформинг, реакцию сдвига фаз 'вода-газ' и синтез метанола.

По доверенности



ФИГ. 1