

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202190012 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2021.03.16

(51) Int. Cl. *B01J 8/02* (2006.01)
C07C 29/154 (2006.01)
C07C 31/04 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2019.06.11

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА С ПРИМЕНЕНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗА

(31) PA 2018 00268

(32) 2018.06.12

(33) DK

(86) PCT/EP2019/065132

(87) WO 2019/238634 2019.12.19

(71) Заявитель:
ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:

Эскесен Сёрен Грёнборг, Дахль Пер
Юль (DK), Чернехов Эмиль Андреас
(SE), Торхауге Макс (DK)

(74) Представитель:
Квашнин В.П. (RU)

(57) Старению катализаторов синтеза метанола, вызванному отравлением катализатора железом, противодействует применение катализатора, содержащего самое большее 100 мас.ч. на миллион Fe, в процессе синтеза. Способ особенно полезен в установке для синтеза метанола, содержащей компрессор подпиточного газа и реактор синтеза в контуре метанола с прямоточным предварительным конвертером, установленным между компрессором подпиточного газа и контуром метанола.

A1

202190012

202190012

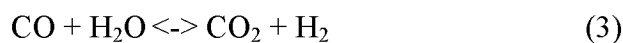
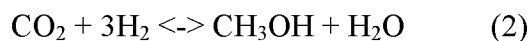
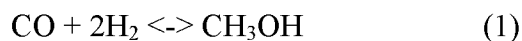
A1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА С ПРИМЕНЕНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗА

Описание

Настоящее изобретение относится к средствам противодействия старению катализаторов синтеза метанола, которое вызвано отравлением катализатора железом. Более конкретно, настоящее изобретение относится к оптимальным рабочим условиям для предотвращения отравления катализаторов синтеза метанола.

Метанол синтезируют из синтез-газа (сингаз), который состоит из H_2 , CO и CO_2 . Конверсию из синтез-газа проводят над катализатором, который чаще всего представляет собой катализатор на основе меди, оксида цинка и оксида алюминия ($Cu/ZnO/Al_2O_3$). Синтез метанола посредством конверсии из синтез-газа можно сформулировать как гидрирование диоксида углерода, сопровождаемое реакцией конверсии оксида углерода в диоксид углерода, и его можно обобщить следующей последовательностью реакций, включающей реакции (1) - (3) ниже:



где реакция (3) представляет собой реакцию конверсии водяного пара (WGS). Реакция синтеза, происходящая на металлической поверхности меди катализатора $Cu/ZnO/Al_2O_3$, преимущественно представляет собой реакцию (2), т.е. образование метанола из диоксида углерода. В то время как такие аспекты катализа синтеза метанола, как кинетика и механизм реакции, а также природа каталитически активных центров были предметом нескольких исследований за последние десятилетия, литература по дезактивации катализаторов синтеза метанола, напротив, встречается относительно редко. Исключением является обзор по дезактивации катализатора синтеза метанола, проведенный Н.Н. Kung

(Catalysis Today 92 (1992), 443), в котором основное внимание уделяется проблеме отравления серой, тогда как дезактивация железом упоминается только в том смысле, что осаждение железа на поверхности катализатора может блокировать активные центры, а также обеспечивать нежелательную каталитическую активность, такую как образование углеводородов в результате реакции Фишера-Тропша, которая затем становится конкурирующей реакцией.

Активность катализатора синтеза метанола $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ непосредственно связана с площадью поверхности меди материала. Следовательно, производство катализатора требует подготовки фаз, которые обеспечат высокую и стабильную площадь поверхности меди. В ходе работы на действующих установках по производству метанола на катализаторах синтеза метанола могут происходить три основных процесса дезактивации: термическое спекание, отравление катализатора и дезактивация, вызванная реагентами. Термическое спекание представляет собой вызванную температурой потерю площади поверхности меди с течением времени, отравление катализатора представляет собой перенос ядов катализатора в конвертер метанола с технологическим газом, а дезактивация, вызванная реагентом, представляет собой дезактивацию, вызванную составом реагирующих газов. Все эти процессы дезактивации приводят к необратимой потере активности катализатора, и, в конце концов, отравление катализатора приводит к необратимой потере селективности катализатора.

Настоящее изобретение, в частности, относится к отравлению катализатора синтеза метанола, вызванного железом, происходящим от металлических частей установки, переносимых в конвертер метанола с технологическим газом. Железо транспортируется в конвертер в виде летучих соединений железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (пентакарбонил железа или просто карбонил железа), которые образуются в результате низкотемпературной реакции газа, обогащенного CO , с металлическими поверхностями в других частях установки. Однако при более высоких температурах, например, в конвертере синтеза, карбонил железа будет легко разлагаться при контакте с медным катализатором с большой площадью поверхности. В отличие от отравления серой (влияние которого на активность может быть уменьшено в тех случаях, когда катализатор составлен таким образом, что компонент оксида цинка может действовать как абсорбент для серного яда), в случае катализатора $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ нет естественного

абсорбирующего эффекта для железа (Ind. Eng. Chem. Res. **32**, 1993, pg. 1610-1621).

Что касается термического спекания, температура является доминирующим фактором, контролирующим скорость спекания металлических и оксидных веществ. Медь имеет относительно низкую температуру плавления (1083 °C) по сравнению с другими обычно используемыми металлическими катализаторами, такими как железо (1535 °C) и никель (1455°C).

Существует большое количество материалов, которые в принципе могут действовать как отравляющие вещества на катализатор Cu/ZnO/Al₂O₃, но лишь некоторые из них регулярно обнаруживаются при анализе отработанных образцов катализатора. Например, диоксид кремния (который снижает активность синтеза и способствует образованию побочных продуктов) и хлорид (который вызывает очень высокую скорость спекания кристаллитов меди) являются ядами для медных катализаторов, но они редко попадают на катализатор синтеза в каких-либо значительных количествах на отлаженных установках по производству метанола. Однако, помимо никеля и серы, особенно железо (вводимое в конвертер в виде карбонила железа, как описано выше) часто находится в значительных количествах на выгружаемых катализаторах синтеза метанола. Помимо отравления катализатора, присутствие железа на установке по производству метанола приводит к образованию метана, парафинов и вредных длинноцепочечных парафинов.

Авторами настоящего изобретения было обнаружено, что для того, чтобы избежать дезактивации катализатора синтеза метанола Cu/ZnO/Al₂O₃, оптимальным условием является применение катализатора, имеющего содержание Fe самое большее 100 мас. частей на миллион. Использование катализатора, содержащего более 100 мас. частей на миллион Fe: приведет к быстрой дезактивации катализатора. Это касается использования катализатора в любой конструкции установки или при любой компоновке вокруг реактора метанола, как например, контур синтеза метанола с предварительным конвертером или без него, и независимо от того, является ли компоновка новой конструкцией или переоборудованием.

Типичная установка по производству метанола, работающая с подачей природного газа, разделена на три основных части. В первой части установки природный газ превращается в синтез-газ. Синтез-газ реагирует с образованием метанола во второй части, а затем метанол очищают до желаемой чистоты в хвостовой части установки. В стандартном контуре синтеза реактор метанола, чаще всего реактор с кипящей водой (BWR), используется для конверсии смеси синтез-газа из установки риформинга/газификатора и рециркулирующего газа, то есть непрореагировавшего синтез-газа, в метанол.

Таким образом, настоящее изобретение относится к способу получения метанола из синтез-газа посредством равновесной реакции, протекающей при повышенных температурах при повышенном давлении в соответствии с приведенными выше реакциями синтеза (1) - (3), причем указанный способ проводят с применением катализатора, содержащего самое большее 100 мас. частей на миллион Fe.

В предшествующем уровне техники было показано, что примеси железа в углеводородном сырье отравляют катализатор и снижают его активность. Таким образом, EP 3 052 232 B1 относится к способу реактивации загрязненного железом катализатора FCC (каталитического крекинга среды). Отравление происходит, когда железо забивает поверхность катализатора, что (помимо отравления) приводит к значительному снижению кажущейся объемной плотности катализатора. Согласно документу EP, агент переноса железа, который содержит гидротальцитовый материал оксида магния и оксида алюминия, используется для реактивации катализатора FCC.

В US 9.314.774 B1 раскрыты попытки отсрочить дезактивацию катализатора $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ с помощью катализатора с очень специфическим составом, то есть с молярным соотношением Zn/Cu от 0,5 до 0,7, молярным соотношением Si/Cu от 0,015 до 0,05, максимальным соотношением интенсивности пика, полученного из цинка, к пику, полученному из меди, не более 0,25, и средним значением ширины (2θ) пика, полученного из меди, от 0,75 до 2,5. Кроме того, указанный катализатор может иметь содержание циркония до 0,01 мол. %.

В US 2012/0322651 A1 описан многостадийный способ получения метанола, включающий множество последовательных стадий синтеза, в которых жесткость условий реакции, основанная на температуре реакции и/или концентрации монооксида углерода в синтез-газе, снижается от первой до последней стадии реакции в направлении потока. На первой стадии реакции используется первый катализатор с низкой активностью, но с высокой долговременной стабильностью, тогда как на последней стадии реакции используется второй катализатор с высокой активностью, но с низкой долговременной стабильностью. Только частичная конверсия синтез-газа в метанол достигается за один проход через каждую стадию реакции, и поэтому необходима рециркуляция непревращенного синтез-газа на стадии реакции.

Способ получения метанола из синтез-газа, обогащенного инертным газом, описан в US 2014/0031438 A1. Каталитический предварительный реактор установлен выше по ходу потока от контура синтеза, причем первая часть синтез-газа превращается в метанол в каталитическом предварительном реакторе. Кроме того, стадия отделения инертного газа, например, система PSA или мембранная система, соединены ниже по ходу потока от контура синтеза, посредством чего поток обогащенного водородом синтез-газа может быть возвращен в контур синтеза. При обработке синтез-газа, обогащенного метаном, стадия отделения инертного газа может также включать автотермический риформинг, при котором метан превращается в оксиды углерода и водород, которые также возвращаются в контур синтеза.

В заявке настоящего заявителя WO 2017/025272 A1 описан способ получения метанола из синтез-газа низкого качества, в котором относительно небольшие адиабатические реакторы могут работать более эффективно, что позволяет избежать некоторых недостатков адиабатических реакторов для получения метанола. Это осуществляется путем регулирования выходной температуры в предварительном конвертере путем быстрой регулировки рециркулирующего газа, то есть путем изменения часовой объемной скорости газа в предварительном конвертере.

Комбинированный анаэробный биореактор и система газ-в-жидкость раскрыт в WO 2016/179476 A1. Анаэробный биореактор требует тепла и производит метан, а

система газ-в-жидкость преобразует метан в более ценные продукты, включая метанол и формальдегид.

В данной области техники хорошо известно, что синтез-газ, полученный из природного газа или более тяжелых углеводородов и угля, обладает высокой реакционной способностью для прямого синтеза метанола и вреден для катализатора. Более того, использование такого высоко реакционноспособного синтез-газа приводит к образованию большого количества побочных продуктов.

Реакция оксидов углерода и водорода с метанолом ограничена по равновесию, и превращение синтез-газа в метанол за один проход через катализатор синтеза метанола относительно низкое, даже при использовании синтез-газа с высокой реакционной способностью.

Из-за низкого выхода метанола в прямоточном процессе конверсии обычной практикой в данной области техники является рециркуляция непрореагировавшего синтез-газа, отделенного от потока реакции, и разбавление свежего синтез-газа рециркулирующим газом.

Это, как правило, приводит к так называемому контуру синтеза метанола с одним или несколькими последовательно соединенными реакторами, работающими на свежем синтез-газе, разбавленном рециркулированным непревращенным газом, отделенным от выходящих потоков реактора, или на выходящем потоке реактора, содержащем метанол и непревращенный синтез-газ. Коэффициент рециркуляции (отношение рециркулирующего газа к свежему подаваемому синтез-газу) составляет от 2:1 до 7:1 согласно обычной практике.

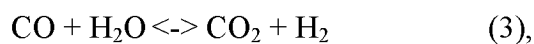
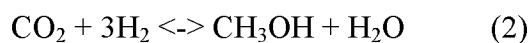
Если предварительный конвертер установлен между компрессором подпиточного газа и контуром метанола, то предварительный конвертер будет улавливать железо, исходящее из передней части. Хотя известно, что присутствие железа, а также парциальное давление СО и температура влияют на образование длинноцепочечного воска, механизмы и ограничения не понятны полностью.

Что касается самого катализатора, было подсчитано, что катализатор $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ с содержанием 100 мас. частей на миллион Fe, служит ожидаемый срок службы 4 года. Фактический срок службы также, как оказалось, составляет 4 год.

Для катализатора $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ с большим содержанием Fe, а именно 1500 мас. частей на миллион Fe, согласно расчетам, ожидаемый срок службы составлял 3 года. Однако в этом случае фактический срок службы оказался всего 1,5 года, что является доказательством того, что высокое содержание железа сокращает срок службы катализатора больше, чем ожидалось.

Формула изобретения

1. Способ получения метанола из синтез-газа посредством равновесной реакции, протекающей при повышенных температурах при повышенном давлении в соответствии с реакциями



причем указанный способ проводят посредством применения катализатора, содержащего самое большее 100 мас. частей на миллион Fe.

2. Способ по п. 1, где катализатор представляет собой катализатор синтеза метанола Cu/ZnO/Al₂O₃.

3. Установка для получения метанола способом по п. 1 или 2, причем указанная установка содержит компрессор подпиточного газа и реактор синтеза в контуре метанола с прямоточным предварительным конвертером, установленным между компрессором подпиточного газа и контуром метанола, в котором применяется катализатор, содержащий самое большее 100 мас. частей на миллион Fe.