

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202190013 (13) A1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2021.03.16(51) Int. Cl. *B01J 8/02* (2006.01)  
*C07C 29/151* (2006.01)  
*C07C 29/154* (2006.01)  
*C07C 31/04* (2006.01)(22) Дата подачи заявки  
2019.06.11

## (54) СПОСОБ И УСТАНОВКА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА

(31) PA 2018 00267

(32) 2018.06.12

(33) DK

(86) PCT/EP2019/065133

(87) WO 2019/238635 2019.12.19

(71) Заявитель:

ХАЛЬДОР ТОПСЁЭ А/С (DK)

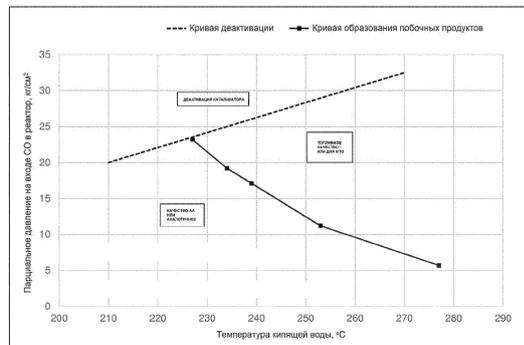
(72) Изобретатель:

Эскесен Сёрен Грёнборг, Даль Пер  
Юуль (DK), Чернехов Эмиль Андреас  
(SE), Торхауге Макс (DK)

(74) Представитель:

Квашнин В.П. (RU)

(57) Способ производства метанола из синтез-газа посредством равновесной реакции проводят в предварительном конвертере метанола в пределах определенного окна рабочих параметров, причем указанное окно рабочих параметров определяется областью ниже приблизительно линейной кривой зависимости парциального давления монооксида углерода от температуры кипящей воды для температуры воды между 210 и 270°C. В результате работы в определенных областях указанного окна рабочих параметров может быть получен метанол с различным качеством продукта.



A1

202190013

202190013

A1

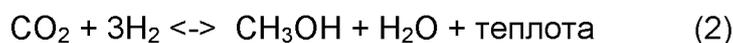
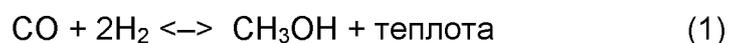
## СПОСОБ И УСТАНОВКА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА

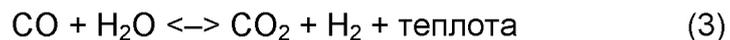
### Описание

Настоящее изобретение относится к способу и установке для производства метанола. В частности, изобретение направлено на работу реакторов для получения метанола. Более конкретно, основное внимание уделяется окну рабочих параметров в реакторах для получения метанола.

Способы производства метанола путем каталитической конверсии синтез-газа, содержащего водород и оксиды углерода, известны специалистам в данной области техники в течение долгого времени. Так, например, метанол в основном получают каталитически из смеси монооксида углерода, диоксида углерода и водорода, то есть синтез-газа для получения метанола, при высоком давлении и температуре, чаще всего с использованием катализатора на основе меди - оксида цинка – оксида алюминия (Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Метанол получают из синтез-газа (сингаза) посредством равновесной реакции, которая протекает при повышенной температуре и повышенном давлении. Реакции этого синтеза представляют собой:





Поскольку реакции с (1) по (3) являются экзотермическими, константы химического равновесия уменьшаются с увеличением температуры. Следовательно, низкие температуры в реакторе должны улучшать конверсию при условии, что они не являются настолько низкими, чтобы удельные скорости реакции были слишком малы. Для заданного размера реактора и конкретной желаемой конверсии скорость рециркулирующего потока увеличивается, когда температуры в реакторе понижаются, что означает более значительную работу компрессора.

Оказалось, что предпочтительно проводить реакции синтеза метанола в окне рабочих параметров, которое ограничено кривой, описывающей взаимосвязь между парциальным давлением CO и температурой в реакторе. Более конкретно, работа в пределах определенных комбинаций парциального давления CO и температуры приведет к быстрой деактивации катализатора. Это относится к любой технологической схеме вокруг реактора для получения метанола, такой как контур циркуляции метанола с предварительным конвертером или без него, и независимо от того, является ли технологическая схема новой конструкцией или модернизированной.

В зависимости от конкретной комбинации парциального давления CO и температуры кипящей воды в пределах окна рабочих параметров можно получить метанол различного качества, как например метанол сорта AA или метанол топливного качества.

Типичная установка по производству метанола, работающая на сырье из природного газа, разделена на три основные секции. В первой части установки природный газ превращается в сингаз. Сингаз реагирует с образованием метанола во второй секции, а затем метанол очищается до желаемой чистоты в конечном участке установки. В стандартном циркуляционном контуре синтеза реактор для получения метанола, чаще всего реактор с кипящей водой (BWR), используется для преобразования смеси синтез-газа из установки риформинга/газогенератора и рециркулирующего газа, то есть непрореагировавшего синтез-газа, в метанол.

Было обнаружено, что может быть установлена область конкретных комбинаций парциального давления СО и температуры в реакторе (на практике температуры кипящей воды), внутри которой работа считается «безопасной» в том смысле, что достигаются благоприятные результаты. Более конкретно, для температуры кипящей воды в промежутке от 210 °С до 270 °С может быть построена приблизительно линейная кривая. В этом конкретном температурном диапазоне парциальное давление СО, соответствующее данной температуре, демонстрирует приблизительно линейное увеличение от 20 кг/см<sup>2</sup> при 210 °С до 32,5 кг/см<sup>2</sup> при 270 °С. Область ниже этой кривой определяет «безопасную» зону работы.

Таким образом, настоящее изобретение относится к способу производства метанола из синтез-газа посредством равновесной реакции, протекающей при повышенных температурах и повышенном давлении в соответствии с вышеуказанными реакциями синтеза с (1) по (3), причем указанный

процесс проводят в предварительном конвертере метанола в пределах окна рабочих параметров, причем указанное окно рабочих параметров

- определяется областью ниже приблизительно линейной кривой зависимости парциального давления монооксида углерода от температуры кипящей воды для температуры воды от 210 до 270 °С, где парциальное давление монооксида углерода увеличивается с 20 кг/см<sup>2</sup> при 210 °С до 32,5 кг/см<sup>2</sup> при 270 °С, и

- разделено на две области расчетной кривой образования побочных продуктов для зависимости парциального давления монооксида углерода от температуры кипящей воды, причем указанные области приводят к получению метанола с различным качеством продукта.

Процесс предпочтительно проводят в области в пределах окна рабочих параметров слева и ниже расчетной кривой образования побочных продуктов, которая указывает верхний предел для получения метанола качества АА или метанола аналогичного качества. Расчетная кривая образования побочных продуктов показана на Фиг. 1, которая определяет окно рабочих параметров, предназначенное для использования в способе согласно изобретению.

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 является вредным для катализатора. Более того, использование такого

высокорреакционноспособного синтез-газа приводит к образованию больших количеств побочных продуктов.

Реакция оксидов углерода и водорода с образованием метанола ограничена равновесием, и конверсия синтез-газа в метанол за один проход через катализатор для синтеза метанола является относительно низкой, даже при использовании синтез-газа с высокой реакционной способностью.

Из-за низкого выхода при получении метанола в процессе однократной конверсии общей практикой в данной области техники является рециркуляция непрореагировавшего синтез-газа, отделенного от выходящего реакционного потока, и разбавление свежего синтез-газа этим рециркулирующим газом.

Это обычно приводит к так называемому контуру циркуляции синтеза метанола с одним или несколькими последовательно соединенными реакторами, работающими на свежем синтез-газе, разбавленном рециркулирующим непрореагировавшим газом, отделенным от выходящих реакционных потоков, или на выходящем реакционном потоке, содержащем метанол и непрореагировавший синтез-газ. Коэффициент рециркуляции (рециркулирующий газ по отношению к свежему подаваемому синтез-газу) в обычной практике составляет от 2 : 1 до 7 : 1.

Когда реактор для получения метанола в существующей установке получения метанола становится узким местом в связи с проектами по

модернизации мощности, стандартным решением является установка последовательно или параллельно дополнительного реактора или модификация существующего реактора. Обычно все это делается внутри контура циркуляции. Однако оказалось, что преимуществом является установка однопроходного предварительного конвертера между компрессором подпиточного газа и контуром циркуляции метанола. Эта концепция сохраняет существующий контур циркуляции без изменений.

Таким образом, согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения однопроходный предварительный конвертер установлен между компрессором подпиточного газа и контуром циркуляции метанола, причем указанный предварительный конвертер работает в пределах окна рабочих параметров согласно изобретению, ограниченного кривой, описывающей соотношение между парциальным давлением СО и температурой в реакторе.

Что касается предшествующего уровня техники, международная заявка WO 2015/193440 A1 заявителя описывает способ производства метанола в реакторах, соединенных последовательно, где одним из аспектов является применение этого способа как части модернизации, в результате чего обеспечивается способ увеличения производственной мощности существующей установки по производству метанола.

В международной заявке WO 2014/012601 A1 заявителя описана реакционная система для получения метанола, которая включает две реакционные установки, первая из которых работает на смеси свежего

синтез-газа и непрореагировавшего синтез-газа, в то время как вторая установка работает исключительно на непрореагировавшем синтез-газе.

Патент США US 5.631.302 А описывает получение метанола на медьсодержащих катализаторах из синтез-газа, под давлением от 20 до 120 бар, при температуре 200 - 350 °С. Синтез-газ в адиабатическом режиме пропускается через первый реактор синтеза, содержащий неподвижный слой медьсодержащего катализатора, без какой-либо рециркуляции синтез-газа. Вместе с рециркулирующим газом газовая смесь, которая не прореагировала в первом реакторе синтеза, пропускается через второй реактор синтеза, который содержит медьсодержащий катализатор, расположенный в трубках и охлаждаемый кипящей водой непрямым способом.

В международной заявке WO 2014/095978 A2, также принадлежащей заявителю, описан способ производства высших (C<sub>4+</sub>) спиртов, в котором синтез-газ для получения спирта при необходимости сначала вступает в реакцию в гетерогенном предварительном конвертере получения спирта, в результате чего получают метанол, а затем поток, выходящий из этого предварительного конвертера, или синтез-газ, в отсутствие стадии предварительной конверсии, вступает в реакцию в реакторе для синтеза высших спиртов.

В международной заявке WO 2017/121981 A1 описан способ синтеза метанола, который включает стадии (i) пропускания первой смеси синтез-газа, содержащей подпиточный газ, через первый реактор синтеза с

образованием первого потока газообразного продукта, (ii) извлечения метанола из первого потока газообразного продукта с образованием, таким образом, первой газовой смеси, обедненной по содержанию метанола, (iii) объединения первой газовой смеси, обедненной по содержанию метанола, с потоком из контура рециркуляции с образованием второй смеси синтез-газа, (iv) прохождения второй смеси синтез-газа через второй реактор синтеза с образованием второго потока газообразного продукта; (v) извлечения метанола из второго потока газообразного продукта с образованием в результате этого второй газовой смеси, обедненной по содержанию метанола, и (vi) использования по меньшей мере части второй газовой смеси, обедненной по содержанию метанола, в качестве потока газа из контура рециркуляции. В этом способе первый реактор синтеза имеет более высокую теплопередачу на один м<sup>3</sup> катализатора, чем второй реактор синтеза, и никакой поток газа из контура рециркуляции не подается в первую смесь синтез-газа, а коэффициент рециркуляции для потока газа из контура рециркуляции для образования второй смеси синтез-газа находится в диапазоне от 1,1 : 1 до 6 : 1. Утверждается, что эффективность многостадийного синтеза метанола может быть улучшена в результате использования различных коэффициентов рециркуляции для различных типов реакторов.

Лучшим выбором для предварительного конвертера, предназначенного для использования в соответствии с изобретением, является реактор с кипящей водой, из-за очень реакционноспособного синтез-газа. Чтобы ограничить образование побочных продуктов, обычно в предварительном конвертере потребуется температура кипящей воды более низкая, чем в

существующем реакторе, что, в свою очередь, требует отдельного парового барабана.

Концепция предварительного конвертера согласно изобретению обеспечивает дополнительный катализатор, необходимый для обработки дополнительного подпиточного газа, поступающего из установок, расположенных выше по потоку. Сам предварительный конвертер работает на свежем подпиточном газе. Он предпочтительно относится к типу реактора с кипящей водой (BWR) и потребует дополнительной системы охлаждения, а также, возможно, индивидуального охлаждения и отделения сконденсированного метанола из этого предварительного конвертера. Свежий подпиточный газ является очень реакционноспособным по отношению к образованию побочных продуктов. Следовательно, предусматривается более низкая температура катализатора по сравнению с существующим реактором и, следовательно, дополнительная система охлаждения.

Более подробно изобретение описывается со ссылкой на фигуры, где

Фиг.1 показывает окно рабочих параметров, предназначенное для использования в способе согласно изобретению.

Фиг. 2 показывает вариант осуществления концепции предварительного конвертера согласно изобретению, и

Фиг. 3 показывает альтернативный вариант осуществления концепции предварительного конвертера согласно изобретению.

На Фиг. 1 окно рабочих параметров, предназначенное для использования в способе согласно изобретению, определяется областью ниже приблизительно линейной пунктирной кривой (кривой деактивации) зависимости парциального давления монооксида углерода от температуры кипящей воды для температур воды от 210 до 270 °С, где парциальное давление монооксида углерода увеличивается с 20 кг/см<sup>2</sup> при 210 °С до 32,5 кг/см<sup>2</sup> при 270 °С.

Как уже упоминалось, можно получить различные степени качества метанола в пределах окна рабочих параметров в зависимости от комбинации парциального давления СО и температуры кипящей воды. На Фиг. 1 сплошная кривая (кривая образования побочных продуктов) указывает верхний предел для получения метанола качества АА или метанола аналогичного высокого качества. Работа выше этой кривой приведет к смещению метанольного продукта в сторону содержащего больше побочных продуктов метанольного продукта, который, однако, является достаточно чистым, чтобы его можно было считать метанолом топливного качества или метанолом качества метанола для переработки в олефины (МТО).

Кроме того, пунктирная кривая деактивации показывает предел для деактивации катализатора. Работа выше этой кривой приведет к быстрой деактивации катализатора.

На Фиг. 2 сжатый подпиточный синтез-газ 1 (компрессор не показан) нагревается в теплообменнике для подаваемого/выходящего потока (hex1) перед его поступлением в предварительный конвертер (A). После прохождения через предварительный конвертер газ 2 охлаждается в теплообменнике для подаваемого/выходящего потока (hex1) и направляется в конденсатор с1, при необходимости направляется в другой конденсатор с2 в виде потока 9. В конденсаторе с1 конденсируют как можно больше метанола перед разделением двухфазного потока в первом сепараторе (s1). Затем газ 3 из сепаратора (s1) смешивают с газом 4 из второго сепаратора (s2) или при необходимости непосредственно направляют ниже по потоку относительно рециркулятора (R) в виде потока 5.

После смешивания газ сжимают в указанном рециркуляторе (R). Образующийся подаваемый газ 6 для реактора (B) предварительно нагревают в теплообменнике для подаваемого/выходящего потока (hex2) перед его поступлением в реактор (B).

Выходящий газ 7 охлаждают в теплообменнике для подаваемого/выходящего потока (hex2) перед тем, как максимально охладить в конденсаторе с2, чтобы сконденсировать как можно больше метанола. Затем двухфазный поток разделяют во втором сепараторе (s2).

Небольшое количество 8 газа из сепаратора (s2) направляют на продувку, чтобы избежать накопления инертных компонентов. Остальной газовый поток из сепаратора (s2) смешивают с газом из сепаратора (s1). Наконец,

жидкости из двух сепараторов ( $s_1$ ) и ( $s_2$ ) смешивают, и указанную смесь перед выводом из секции получения метанола направляют в сепаратор низкого давления.

Фиг. 3 показывает другой вариант осуществления, отличающийся от показанного на Фиг. 2. Здесь подпиточный синтез-газ ( $1'$ ) сжимают (компрессор не показан), и сжатый газ смешивают с частью рециркулирующего газа из рециркулятора  $R'$  и нагревают в теплообменнике для подаваемого/выходящего потока ( $hex1'$ ) перед тем, как он поступает в предварительный конвертер ( $A'$ ). После прохождения через предварительный конвертер газ  $2'$  охлаждают в теплообменнике для подаваемого/выходящего потока ( $hex1'$ ). Затем охлажденный газ из предварительного конвертера ( $A'$ ) смешивают с охлажденным газом из реактора ( $B'$ ). После смешивания двухфазный поток дополнительно охлаждают в конденсаторе  $c1'$  для конденсации как можно большего количества метанола.

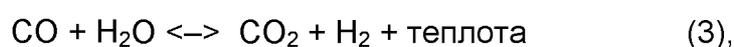
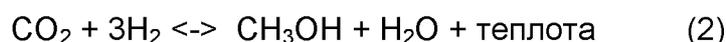
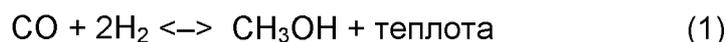
Когда газ охлажден насколько это возможно, двухфазный поток разделяют в сепараторе ( $s1'$ ). Некоторое количество газа, выходящего из сепаратора, направляют на продувку, чтобы избежать накопления инертных компонентов. Остальной газ направляют в рециркулятор  $R'$  и используют в качестве подаваемого газа в реакторе ( $B'$ ). Газ, подаваемый в реактор ( $B'$ ), нагревают в теплообменнике для подаваемого/выходящего потока ( $hex2'$ ) перед его поступлением в реактор. После реактора ( $B'$ ) газ охлаждают в теплообменнике для подаваемого/выходящего потока ( $hex2'$ ) и смешивают с охлажденным газом из предварительного конвертера ( $A'$ ).

При необходимости, охлажденный газ из предварительного конвертера (A') подают в другой конденсатор с2' для конденсации как можно большего количества метанола. После охлаждения газа двухфазный поток разделяют в другом сепараторе (s2'), откуда газовую фазу направляют на вход рециркулятора R', в то время как жидкую фазу смешивают с жидкой фазой из сепаратора s1'.

Свежий подпиточный газ очень реакционноспособен по отношению к образованию побочных продуктов. Следовательно, может быть предусмотрена более низкая температура катализатора по сравнению с существующим реактором; а отсюда и дополнительная система охлаждения.

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

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



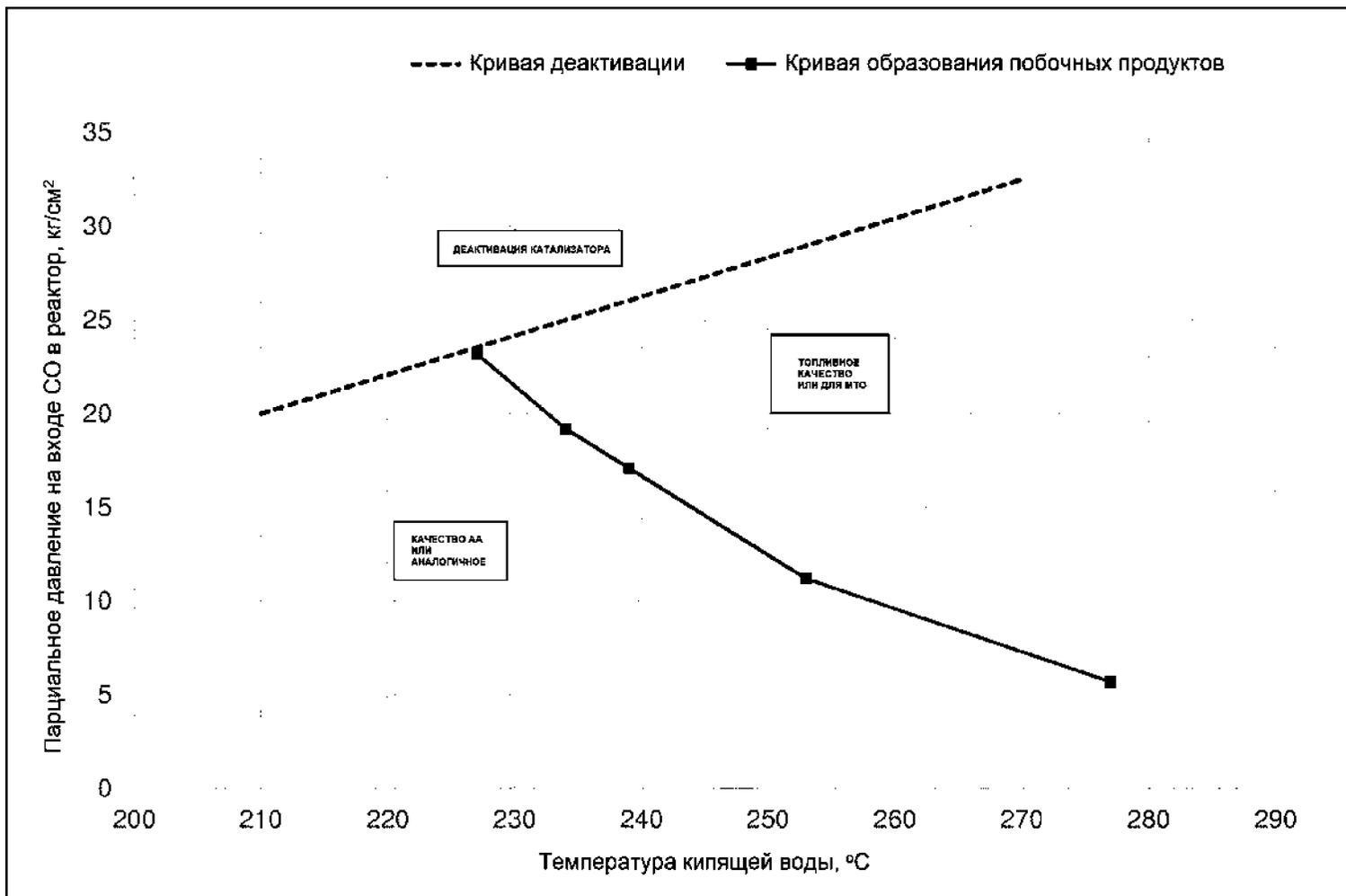
в присутствии катализатора, причем указанный способ проводят в предварительном конвертере метанола в пределах окна рабочих параметров, причем указанное окно рабочих параметров

- определяется областью ниже приблизительно линейной кривой зависимости парциального давления монооксида углерода от температуры кипящей воды для температуры воды от 210 до 270 °С, где парциальное давление монооксида углерода увеличивается с 20 кг/см<sup>2</sup> при 210 °С до 32,5 кг/см<sup>2</sup> при 270 °С, и

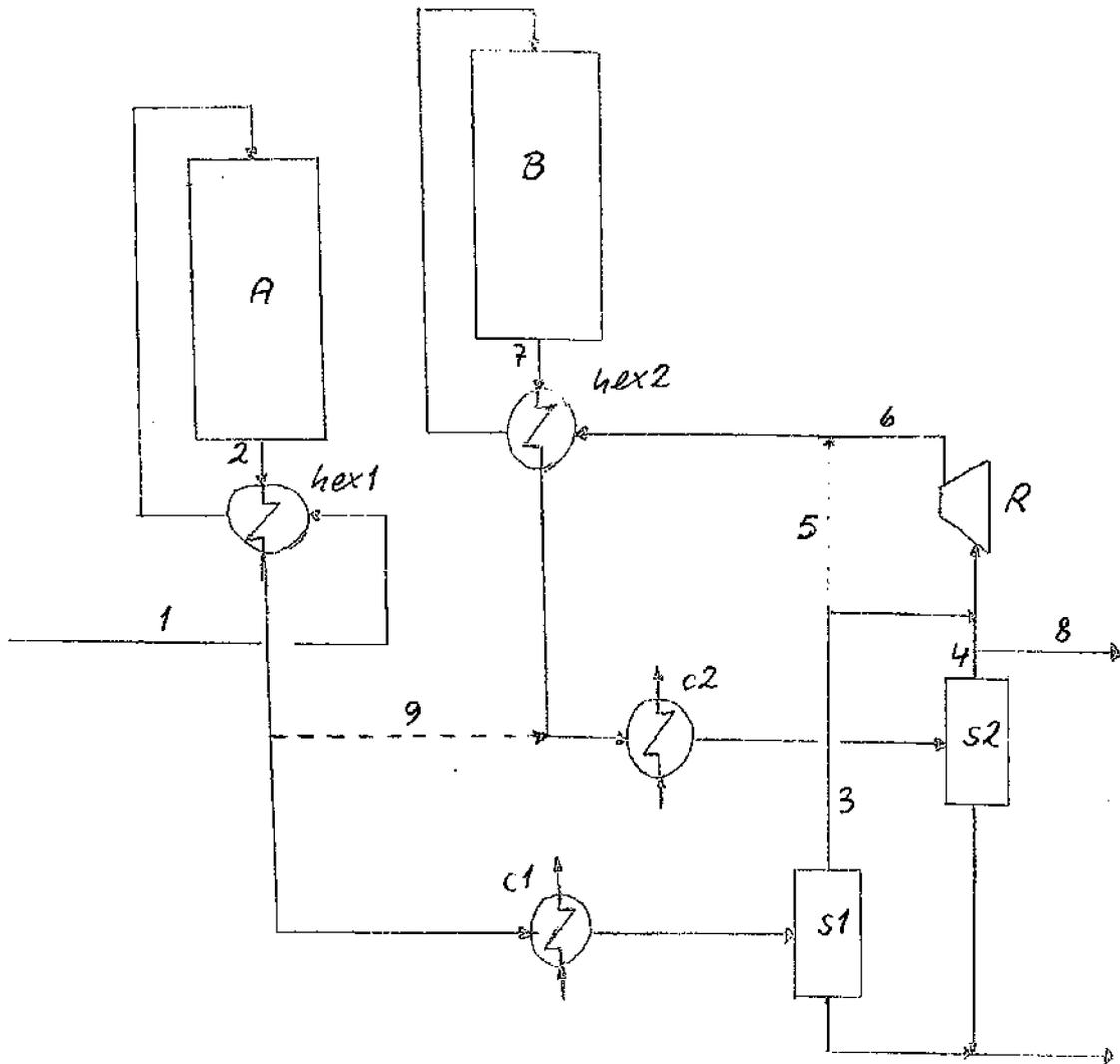
- разделено на две области расчетной кривой образования побочных продуктов для зависимости парциального давления монооксида углерода от температуры кипящей воды, причем указанные области приводят к получению метанола с различным качеством продукта.

2. Способ по п. 1, который проводят в области в пределах окна рабочих параметров слева и ниже кривой образования побочных продуктов, которая указывает верхний предел для получения метанола качества АА или метанола аналогичного качества.
3. Способ по п. 1, который проводят в области в пределах окна рабочих параметров справа и выше кривой образования побочных продуктов, где метанольный продукт представляет собой метанольный продукт, содержащий больше побочных продуктов, который однако все еще является достаточно чистым, чтобы быть метанолом топливного качества или метанолом качества метанола для переработки в олефины (МТО).
4. Способ по п. 1, где катализатор представляет собой катализатор на основе Cu/ZnO.
5. Установка для производства метанола с помощью способа по п. п. 1 или 2, причем указанная установка включает компрессор подпиточного газа и реактор синтеза в контуре циркуляции метанола, где однопроходный предварительный конвертер установлен между компрессором подпиточного газа и контуром циркуляции метанола, причем указанный предварительный конвертер работает в пределах окна рабочих параметров, определяемого областью ниже приблизительно линейной пунктирной кривой зависимости парциального давления монооксида углерода от температуры кипящей воды для температур воды от

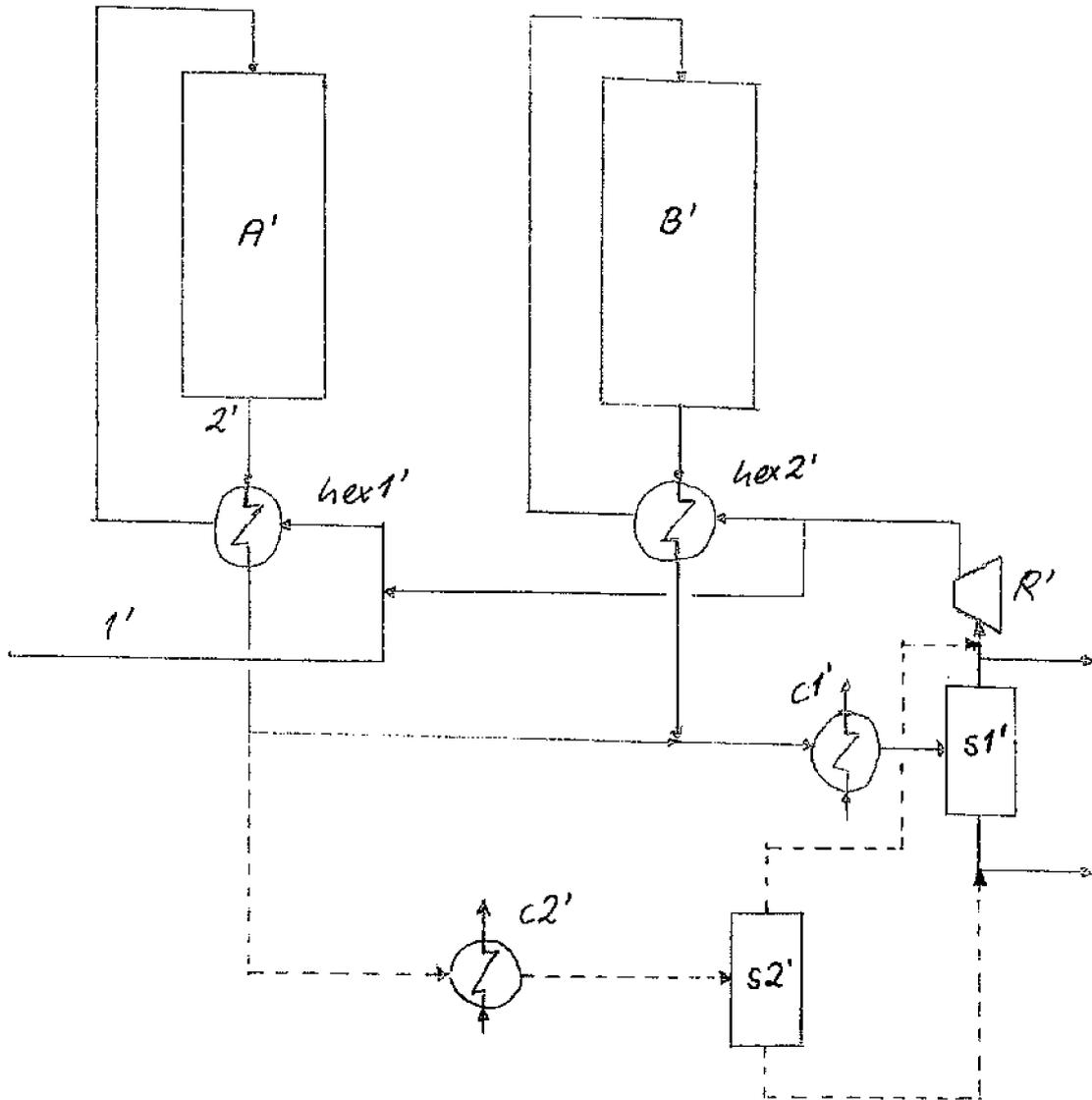
210 до 270 °С, где парциальное давление монооксида углерода увеличивается с 20 кг/см<sup>2</sup> при 210 °С до 32,5 кг/см<sup>2</sup> при 270 °С.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3