

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 040722

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.07.21

(21) Номер заявки
202190789

(22) Дата подачи заявки
2019.09.18

(51) Int. Cl. C07C 29/151 (2006.01)
C25B 1/04 (2021.01)
C07C 31/04 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА ИЗ ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

(31) 102018000008721

(32) 2018.09.19

(33) IT

(43) 2022.06.27

(86) PCT/IB2019/057842

(87) WO 2020/058859 2020.03.26

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЭНИ С.П.А. (IT)

(72) Изобретатель:
Базини Лука Эугенио Риккардо, Бусто
Кьяра, Виллани Микеле (IT)

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(56) WO-A1-2016016251
WO-A1-2017190224

(57) Изобретение относится к способу производства метанола из газообразных углеводородов, включающему следующие далее стадии: а) обработка упомянутых газообразных углеводородов в установке для десульфуривания в целях производства десульфуриванного газообразного углеводорода; б) введение упомянутого десульфуриванного газа в реакцию с окисляющим потоком при использовании реакции неполного каталитического окисления при коротком времени окисления для производства синтез-газа; с) производство водорода в результате электролиза воды; д) смешивание и компримирование синтез-газа и водорода; и е) отправление упомянутой компримированной смеси в установку для синтеза метанола для производства метанола.

B1

040722

040722

B1

Изобретение относится к способу производства метанола из газообразных углеводородов, таких как природный газ, попутный нефтяной газ, топливный газ, произведенный на нефтеперерабатывающем предприятии или на определенных химических предприятиях, или биогаз.

Основная цель способа, к которому относится данная патентная заявка, представляет собой производство метанола в результате сокращения или исключения выбросов CO_2 в атмосферу, и превращение того количества CO_2 , которое присутствует в газообразном углеводородном подаваемом исходном сырье, в метанол. Описанный и заявленный способ является в особенности хорошо подходящим для промышленных областей применения, обеспечивающих обработку углеводородных газов, обогащенных по CO_2 , где обыкновенный способ отделения и изъятия CO_2 невозможен и невыгоден.

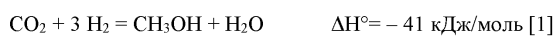
В настоящей патентной заявке все рабочие условия, включенные в текст, должны рассматриваться в качестве предпочтительных условий даже для случая отсутствия однозначного утверждения о таком.

Для целей данного описания изобретения термины "содержать" или "включать" также включают термины "состоять из" или "по существу состоять из".

Для целей данного описания изобретения определения диапазонов всегда будут включать граничные элементы, если только не будет указываться на другое.

Метанол (CH_3OH) представляет собой бесцветную воспламеняемую жидкость и при температуре и давлении окружающей среды содержит меньше кислорода и больше водорода, чем любое другое жидкое оксигенированное топливо, содержащее один атом углерода. Это наиболее широко производимый и используемый товарный продукт химической промышленности. Его потребление в 2017 году составляло приблизительно 65 МТРА (миллионов тонн в год), а производственные возможности по выработке превосходят 70 МТРА (HIS Chemical 2014, Methanol Report). В химической промышленности используют приблизительно 90%, а оставшиеся 10% используют при производстве энергии.

Метанол также может быть использован и в качестве топлива в двигателях внутреннего сгорания, будучи смешанным с другими углеводородами, и данная возможность, мало использованная до настоящего времени, обнаруживает большой потенциал. Реакции синтеза метанола являются высокоэкзотермическими и в типичном случае имеют место при температурах в диапазоне между 250°C и 350°C и давлениях в диапазоне между 50 атм. и 100 атм. Термодинамическое равновесие накладывает ограничения на степень превращения за один проход, и для ее увеличения предприятия включают рециркуляционную петлю. Основные реакции, протекающие в реакторах для синтеза метанола, могут быть представлены уравнениями [1-3].



Как это можно видеть, CO_2 представляет собой реагент в способах синтеза метанола, но для осуществления способа при высоких выходах композиция синтез-газа должна сохранять соотношение $M=(\text{H}_2-\text{CO}_2)/(\text{CO}_2+\text{CO})$ ([4]) на уровне значений, близких к 2 (об./об.), чтобы избежать возникновения низких степеней превращения за один проход и высоких объемов продувочного газа в рециркуляционной петле. В дополнение к этому, также требуется высокое соотношение CO/CO_2 для сведения к минимуму образования побочных продуктов (например, CH_4).

Существует множество технологических схем для производства метанола, которые интегрируют секции для производства синтез-газа, конверсии водяного газа, синтеза метанола, адсорбции при переменном давлении (Pressure Swing Adsorption) (PSA) и разделения и очищения продуктов.

В диссертации "Methanol Production via Short Contact Time - Catalytic Partial Oxidation" (Faculty of Civil and Industrial Engineering; Master's Degree Course in Chemical Engineering, Rome, Federica Scirè; 1420915, A/A 2014/2015) описывается технологическая схема, указанная на фигуре 4 и в типичном случае используемая для крупнотоннажных предприятий, использующих природный газ в качестве углеводородного исходного сырья, (5000 МТПГ; CHEMSYSTEM PERP PROGRAM Methanol: 2012-5; 2013; A. Yang, Y.L. Song).

В данном способе предлагаются:

- 1) производство O_2 (500) при использовании установки для разделения воздуха (ASU);
- 2) десульфирование и удаление CO_2 из природного газа (100, SEPDES);
- 3) конденсирование и стабилизирование жидких углеводородов (300, STAB);
- 4) предварительное нагревание углеводородного исходного сырья до приблизительно $550-600^\circ\text{C}$ (SYNGEN);
- 5) способ предварительного риформинга (SYNGEN);
- 6) производство синтез-газа при использовании реактора для автотермического риформинга (ATR, SYNGEN) в соответствии с реакциями [5-7]:



Также предлагается подстраивание композиции синтез-газа для достижения значения M , состав-

ляющего приблизительно 2 (об./об.), при использовании установки для удаления CO₂ или установки адсорбции при переменном давлении (PSA). В данной последней установке разделяют поток чистого вещества H₂ (800) из аликвоты рециркулирующего газа из петли для синтеза метанола, которое повторно вводят в синтез-газ, и поток продувочного газа, содержащего в основном CO и CO₂ (900), что сжигают для производства энергии. Синтез-газ, характеризующийся значением M, составляющим приблизительно 2 (об./об.), компримируют от давления, в типичном случае близкого к 30 атм, до значений в диапазоне 60-100 атм, которые являются подходящими для синтеза метанола. Синтез метанола (MeOH) проводится в соответствии с реакциями [1-3]. Конденсат отделяют, а непрореагировавший синтез-газ отправляют на рециркулирование. Диаграмма на фиг. 4 включает блок для очищения произведенного метанола (PUR) и блок для хранения произведенного метанола (STOR).

Данная схема обеспечивает наличие трех точек, в которых выделяется CO₂:

(а) в установке, удаляющей CO₂ из сырьевого природного газа или других источников углеводородов, которые могут быть использованы, (например, попутного нефтяного газа, топливного газа, произведенного в контурах нефтеперерабатывающего предприятия или от других химических предприятий, биогаз);

(b) в печах для предварительного нагревания реагентов, подаваемых в секцию для производства синтез-газа; и

(с) в секции для регулирования состава синтез-газа в целях достижения значений $M = 2$ (об./об.) в подаваемом исходном сырье для синтеза метанола.

Таким образом, в случае рассмотрения потребления электричества в установке ASU для производства кислорода, вычисление количества выбросов CO₂ на единицу произведенного метанола также должно учитывать выбросы, связанные с работой данной установки.

Выбросы CO₂ являются еще более значительными для предприятий, на которых для производства синтез-газа используют паровой риформинг (SR), поскольку в данном случае выбросы из печи для риформинга, требуемой для снабжения теплом сильно эндотермических реакций парового риформинга, являются еще более значительными, как это можно видеть исходя из реакций [8-9].



В диссертации "Methanol Production via Short Contact Time - Catalytic Partial Oxidation" (Faculty of Civil and Industrial Engineering; Master's Degree Course in Chemical Engineering, Rome, Federica Scirè; 1420915, A/A 2014/2015) также описывается технологическая схема, продемонстрированная на фиг. 3.

В данном документе также количественно охарактеризованы сокращения выбросов в способах при использовании технологии SCT-CPO при производстве метанола и подаваемого исходного сырья в виде природного газа, содержащего от 0,5 до 30,0% (об./об.) CO₂.

Для случая объединения возможностей, предлагаемых технологией SCT-CPO, с возможностями, предлагаемыми системами для электролиза воды, получают технологические решения, которые делают возможным, прежде всего, избежать огромных количеств выбросов CO₂, и которые также потребляют соответствующее их количество, содержащееся в природном газе или в общем случае в любом углеводородном газообразном подаваемом исходном сырье, содержащем CO₂, таком как биогаз, попутный нефтяной газ, некоторые газы от нефтеперерабатывающих предприятий и продувочные газы от некоторых промышленных способов.

Поэтому данные решения могут замещать или дополнять соответствующие решения, в настоящее время используемые на газовых месторождениях, характеризующихся высоким уровнем содержания CO₂, такие как аминовое отмывание и повторное нагнетание в месторождения, которые все еще способны вмещать это, или в месторождения, где повторное нагнетание обеспечивает возможность проведения операций в рамках методов повышения нефтеотдачи (EOR).

Как это важно отметить на данный момент, одну точку выброса CO₂ в способах синтеза метанола можно избежать при использовании запатентованной технологии SCT-CPO, в которой не требуются ни печи для предварительного нагревания реагентного подаваемого исходного сырья, ни даже установки для предварительного риформинга газообразного углеводородного исходного сырья (фиг. 3). Химический механизм, лежащий в основе способов SCT-CPO, был описан во множестве документов в литературе и в своей основе по существу имеет два основных уравнения [10] и [7].

В патентных заявках WO 2016/016251, WO 2016/016253, WO 2016/016256 и WO 2016/016257 были описаны интегрированные способы, использующие технологию каталитического неполного окисления при коротком времени контактирования.

В целях преодоления недостатков и ограничений, известных на современном уровне техники, заявитель обнаружил способ производства метанола из газообразных углеводородов, таких как природный газ, попутный нефтяной газ из нефтяных месторождений, топливный газ, произведенный на нефтеперерабатывающих предприятиях и некоторых химических предприятиях, и биогаз. Данный способ интегрирует производство синтез-газа, электролиз воды и синтез метанола, чтобы избежать выбросов CO₂ и для

потребления CO_2 , присутствующего в газообразных углеводородах.

Целью настоящей патентной заявки является способ производства метанола из газообразных углеводородов, который включает следующие далее стадии:

- а) обработка упомянутых газообразных углеводородов в установке для десульфуривания в целях производства десульфуриванного газообразного углеводорода;
- б) взаимодействие указанного десульфуриванного газа с окисляющим потоком посредством реакции каталитического неполного (частичного) окисления с коротким временем контакта с получением синтез-газа;
- с) производство водорода в результате электролиза воды;
- д) смешивание и компримирование синтез-газа и водорода; и
- е) отправление упомянутой компримированной смеси в установку для синтеза метанола для производства метанола.

В выгодном случае при использовании описанного и заявленного способа возможными являются интегрирование или полное замещение производства H_2 , полученного из установки адсорбции при переменном давлении (PSA), которая в типичном случае включается в схемы для синтеза метанола, известные на современном уровне техники. Установка PSA имеет функцию отделения потока чистого H_2 высокого давления от продувочного потока, обогащенного по CO_2 и CO , который удаляют и в типичном случае сжигают, в то время как водород повторно нагнетают в рециркулирование для синтеза метанола.

H_2 смешивают с синтез-газом для корректирования композиции подаваемого исходного сырья в целях получения соотношения $(\text{H}_2 - \text{CO}_2)/(\text{CO} + \text{CO}_2)$, близкого к 2 (об./об.).

Поскольку способ PSA производит поток H_2 высокого давления и продувочный газ низкого давления, содержащий CO_2 и CO , что в типичном случае сжигают, его неполное или полное замещение системой для электролиза воды в целях производства H_2 делает возможным избегание сопутствующих выбросов CO_2 .

В результате использования технологии неполного каталитического окисления при коротком времени контактирования (SCT-CPO), в частности, технологии SCT-CPO, которой владеет компания Eni S. p. A., возможно избежать использования печей для предварительного нагревания подаваемого исходного сырья, которые производили бы CO_2 , при использовании вместо этого газо-газовых теплообменников, использующих отработанное тепло от способа, описанного и заявленного в настоящем документе. Дополнительным преимуществом является возможность подбора размеров установки для электролиза воды в целях получения доступности не только к водороду, но также к кислороду, необходимым для способа производства синтез-газа, что, таким образом, замещает как установки PSA, так и установки для разделения воздуха (ASU).

Если газообразные углеводороды содержат значительные количества CO_2 , например, более, чем 5% (об.), описанный и заявленный способ обеспечивает возможность конверсии диоксида углерода в метанол, расходуя его.

Электрическая энергия, требуемая для реакции электролиза, может быть получена из различных источников и, в частности:

- i) в результате расширения отводимого технологического водяного пара внутри паровой турбины,
- ii) из возобновляемых источников.

Поэтому полный описанный и заявленный способ обеспечивает возможность исключения или значительного сокращения выбросов парниковых газов (парниковых газов или ПГ), а, в частности, диоксида углерода, что делает его экологически безопасным.

Помимо этого, если в описанном и заявленном способе используются газообразные углеводороды, характеризующиеся высоким уровнем содержания CO_2 , таких как биогаз, возможным является производство метанола, который может быть рассмотрен в качестве "усовершенствованного топлива" для использования в двигателях внутреннего сгорания.

Технологическое решение, описанное в настоящем документе, также делает возможным соответствующее увеличение производительности по метанолу при том же самом потреблении углеводородного подаваемого исходного сырья и кислорода, что почти что удваивает ее, когда содержание CO_2 в газообразных углеводородах составляет 30% (об./об.).

Поэтому описанный и заявленный способ может обеспечивать переработку углеводородных потоков, даже характеризующихся высоким уровнем содержания CO_2 , (превращая его в метанол) в результате интегрирования уже доступных технологических решений, таких как реакторы для производства синтез-газа, реакторы для конверсии водяного газа, установки для электролиза, реакторы для синтеза метанола и ступени для разделения и очищения.

Описанный и заявленный способ предлагается в качестве технологического выбора, который потребляет, сокращает или исключает CO_2 , в противоположность решениям, использующимся в настоящее время, при которых CO_2 изымают и повторно нагнетают в месторождения кислого газа, возвращая его обратно в циркулирование, никогда не устранив его.

Как это также было продемонстрировано, даже если использованные углеводородные реагенты содержат маленькие объемы CO_2 , описанный и заявленный способ обеспечивает возможность производст-

ва метанола при намного меньших выбросах парникового газа в сопоставлении с тем, что имеет место в способах на известном уровне техники. Данный результат становится возможным в результате использования технологии каталитического неполного окисления при коротком времени контактирования (SCT-CPO) и электролиза воды в технологических схемах, приводящих к синтезу метанола. Описанный и заявленный способ также обеспечивает возможность использования как источников газообразных углеводородов, имеющих биологическое происхождение, (например, биогаза) в качестве подаваемого исходного сырья для секции для производства синтез-газа, так и источников возобновляемой энергии для выработки электричества в целях подачи ее в процесс электролиза, что улучшает экологическую безопасность производственных способов, приводящих к производству метанола.

В заключение, описанный и заявленный способ обеспечивает возможность некоторых технологических упрощений с инженерной точки зрения, поскольку введение установки для электролиза допускает возможность производства H_2 и O_2 в рамках операции одной установки, и установки PSA и ASU могут быть замещены.

В частности, как это отмечают заявители, способ ASU для воздуха является энергонапряженным способом, который не может быть всегда оптимально интегрирован в синтез метанола. Собственно говоря, совместно с O_2 способ ASU производит потоки N_2 , Ar, He и Ne, которые вносят свой вклад в его технико-экономическую обоснованность. Однако данные газообразные продукты на выходе из способа не могут быть всегда улучшены по качеству (в частности, в контексте добычи нефти и газа). Использование электролизера обеспечивает возможность производства как H_2 , так и O_2 , характеризующиеся очень высокой степенью чистоты, и не требует проведения операций, относящихся к повышению качества других газов, которые совместно производят в способе ASU. Использование H_2 , произведенного в результате электролиза, позволяет уменьшить или полностью исключить потребность в рециркулирующем продувании при синтезе метанола и значительно увеличить выход метанола в расчете на объем потребляемых газообразного углеводорода и кислорода.

Дополнительные цели и преимущества настоящего изобретения станут более ясными при использовании следующего далее описания изобретения и прилагающихся фигур, представленных исключительно в качестве примеров, а не в качестве ограничений описания способа, вместо иллюстрирования предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения.

На фиг. 1 иллюстрируется один предпочтительный вариант осуществления, соответствующий настоящему изобретению, в котором (A) представляет собой установку для неполного каталитического окисления при коротком времени контактирования, в которую подают уже десульфурированный газообразный углеводород (1), предпочтительно природный газ, рециркулирующий поток из синтеза метанола (2), кислород, характеризующийся 99,9%-ной высокой степенью чистоты, (3), перегретый водяной пар (4); (B) представляет собой установку для конверсии водяного газа, в которую подают часть произведенного синтез-газа (5), в то время как оставшуюся часть (6) смешивают со смесью из водорода и диоксида углерода (7) и отправляют в двухфазный сепаратор (C), в котором воду конденсируют (10), в то время как отделенный верхний продукт представляет собой синтез-газ (8). Упомянутый синтез-газ (8) смешивают с водородом (19), полученным в результате электролиза воды (D). Получающуюся в результате смесь компримируют в (C1) и смешивают с рециркулирующим газом (13) до подачи в установку для синтеза метанола (E). Продукт синтеза (12) разделяют (F и G) для получения рециркулирующего газа (2), сырого метанола (18) и побочных продуктов в водном растворе и в форме водяного пара (17). Из рециркулирующего газа (14) извлекают небольшое количество продувочного газа (15), а часть (13) компримируют в (C2) в целях обратного отправления в установку для синтеза метанола, в то время как вторую основную часть (2) отправляют обратно в реактор для производства синтез-газа.

На фиг. 2 иллюстрируется один предпочтительный вариант осуществления, соответствующий настоящему изобретению, в котором используют конфигурацию с фиг. 1, но в дополнение к этому присутствует установка для адсорбции при переменном давлении или PSA (H), которая отделяет водород (20), производя сбросные газы при наличии выбросов CO_2 (21). В установку PSA подают часть рециркулирующего потока, вырабатываемого при синтезе метанола (22). Данная схема может быть использована в основном на крупнотоннажных предприятиях или когда по техническим и/или экономическим причинам доступно недостаточное количество электрической энергии для снабжения энергией процессов электролиза.

На фиг. 3 демонстрируется интегрированный способ синтеза метанола, соответствующий современному уровню техники. На фиг. 3 опять-таки демонстрируется конфигурация с фиг. 1 и 2, где вместо установки для электролиза воды используется установка для адсорбции при переменном давлении, вырабатывающая сбросные газы (отходящие газы) при наличии выбросов диоксида углерода (21).

На фиг. 4 демонстрируется общая диаграмма технологических установок, требуемых для производства метанола в соответствии с известным уровнем техники, уже прежде описанным в тексте. Способ, который представляет собой предмет данной патентной заявки в отношении производства метанола из газообразных углеводородов, таких как природный газ, попутный нефтяной газ, топливный газ, произведенный на нефтеперерабатывающем предприятии или конкретных химических предприятиях, или биогаз, теперь будет описываться подробно, опять-таки при обращении к фиг. 1 и фиг. 2.

Газообразные углеводороды подают в установку для десульфуривания для уменьшения или исключения содержания соединений серы и, таким образом, производства десульфуриванного газообразного углеводорода. Десульфуриванный газ (1) смешивают с окисляющим потоком (3), выбранным из чистого кислорода, воздуха или воздуха, обогащенного по кислороду, и отправляют в установку для каталитического неполного окисления, где проводится реакция каталитического неполного окисления при коротком времени контактирования (А) для производства синтез-газа (5). К десульфуриванному газу и окисляющему потоку (4) может быть добавлен перегретый водяной пар. Таким образом полученные потоки могут быть, кроме того, предварительно нагреты, используя водяной пар, полученный путем охлаждения синтез-газа или технологических потоков из других установок, используя теплообменники с теплообменом между газами.

Произведенный синтез-газ можно частично обработать в установке для конверсии водяного газа (В), в которую подают поток водяного пара (9), получая таким образом смесь из водорода и диоксида углерода (7). Полученный синтез-газ (5) охлаждают и отправляют в сепаратор (С) для конденсирования воды (10).

Установка для электролиза воды (D) производит водород (19). Произведенный синтез-газ без сконденсированной воды смешивают с упомянутым водородом и компримируют (C1).

Смесь из водорода и диоксида углерода, произведенная в результате конверсии водяного газа, также охлаждают и отправляют в сепаратор (С) для отделения конденсационной воды (10). После этого данный поток (8) может быть смешан с водородом, произведенным в результате электролиза, а после этого компримирован (C1). H_2 , произведенный электролизом, смешивают с синтез-газом (8) для корректирования состава подаваемого исходного сырья в установку для синтеза метанола для получения соотношения $(H_2 - CO_2)/(CO + CO_2)$ равного 2 (об./об.).

После компримирования газообразную смесь подают в установку для синтеза метанола (Е) для производства отходящего продукта (12), который впоследствии разделяют (F и G) для получения рециркулирующего газа (2), неочищенного метанола (18) и примесей, состоящих из водных конденсатов и веществ, растворенных в них (17). Рециркулирующий газ может быть частично (2) подан в установку для каталитического неполного окисления при коротком времени контактирования, помимо продувочного газа (15), а оставшуюся часть компримируют (14, C2) и отправляют на рециркулирование (13) в установку для синтеза метанола.

В реакторе SCT-CPO производят синтез-газ при температурах в диапазоне 650-1050°C, который затем охлаждают. Поэтому возможным является использование тепла, содержащегося в синтез-газе, для производства водяного пара, необходимого для предварительного нагревания реагентов в результате охлаждения синтез-газа в теплообменных устройствах. Синтез-газ предпочтительно может быть охлажден до менее, чем 350°C, производя водяной пар, необходимый для предварительного нагревания реагентов и подачи в реактор SCT-CPO.

В способе, который представляет собой цель настоящей патентной заявки, также может иметься и установка для адсорбции при переменном давлении или PSA (фиг. 2, Н), которая отделяет водород от газа на входе при давлении контура рециркуляции в установке синтеза метанола (20) с выбросом CO_2 при низком давлении, обычно атмосферном (21). В установку PSA подают часть рециркулирующего газа (22), полученного в результате отделения отходящего продукта реакции от метанола.

Рабочие условия, в которых способны функционировать технология каталитического неполного окисления при коротком времени контактирования (SCT-CPO) и способ синтеза метанола, приводятся в публикации: "Methanol Production via Short Contact Time - Catalytic Partial Oxidation"; Thesis by F. Scire; Faculty of Civil and Industrial Engineering; Master of Science in Chemical Engineering (A/A 2014/2015).

Реакция SCT-CPO может протекать при соотношениях O_2/C (моли кислорода/моли углерода, присутствующего в подаваемом исходном сырье, исключая CO_2) в диапазоне между 0,15 и 0,70 (моль/моль), предпочтительно между 0,45 и 0,65 (моль/моль), более предпочтительно между 0,5 и 0,6 (моль/моль).

Реакция SCT-CPO может протекать при соотношениях водяной пар/ C (моли молекул воды/моли атомов углерода, за исключением CO_2 , присутствующих в подаваемом исходном сырье) в диапазоне между 0,01 (моль/моль) и 3,5 (моль/моль), предпочтительно между 0,5 и 2,4 (моль/моль).

В дополнение к этому, углеводородное подаваемое исходное сырье может характеризоваться уровнями объемного содержания CO_2 в диапазоне между 0 и 70%, предпочтительно между 0,5 и 50%, а более предпочтительно между 0,5 и 45%, (об.).

Реагенты могут быть поданы в реакторы SCT-CPO при температурах в диапазоне между 50 и 400°C, предпочтительно между 100 и 350°C. Реагенты могут быть поданы в реакторы SCT-CPO при давлениях в диапазоне между 0,0987 и 98,7 атм, предпочтительно между 0,493 и 59,21 атм, более предпочтительно между 9,87 и 39,6 атм.

Реакция каталитического неполного окисления при коротком времени контактирования предпочтительно может протекать в реакционной системе, которая включает реактор для каталитического неполного окисления при коротком времени контактирования и систему для теплообмена, сочлененную с упомянутым реактором и расположенную по ходу технологического потока ниже упомянутого реактора. Реактор для неполного каталитического окисления может включать смесительную зону, в которую по-

дают реагенты, и усеченно-коническую каталитическую зону, характеризующуюся увеличивающимся поперечным сечением, в которой протекают реакции, потребляющие окислитель, и производится синтез-газ, представляющий собой отходящий продукт реакции.

Каталитическая зона предпочтительно может включать многослойный пласт катализатора, каждый слой которого содержит катализатор, содержащий носитель, на котором осаждена активная часть катализатора. Каталитическая зона предпочтительно может быть встроена между двумя слоями материала, которые исполняют функцию теплозащитных экранов, расположенных по ходу технологического потока выше и ниже пласта катализатора. Совокупную каталитическую зону предпочтительно нагревают, посредством подходящих устройств для нагревания смеси входящих газов, и посредством тепла реакции.

Катализатор, присутствующий в каждом слое пласта катализатора, может включать активную часть, содержащую металл, выбранный из группы благородных металлов, Ni, Co и Fe, и носитель, выбранный из керамических оксидов, характеризующихся высокой термомеханической прочностью и химической стабильностью в условиях окисления и восстановления вплоть до 1500°C.

Благородные металлы выбирают из Rh, Ru, Pd, Pt, Ir, Au и их смесей. Rh представляет собой предпочтительный благородный металл.

Предпочтительные носители выбирают из оксидов алюминия, включающих альфа-, бета- и дельта-фазы; оксидов циркония, также стабилизированных иттрием; оксидов церия; смешанных оксидов магния и алюминия и/или смешанных оксидов магния или марганца, более предпочтительно выбранных из $MgAl_2O_4$ и $MgMn_{0,25}Al_{1,75}O_4$, гексаалюминатов, более предпочтительно выбранных из $LaAl_{11}O_{19}$ и $LaMnAl_{11}O_{19}$, соединений со структурой перовскита, более предпочтительно выбранных из $LaCrO_3$ или $LaCoO_3$, $LaFeO_3$, $LaAlO_3$, $CaTiO_3$, $CaZrO_3$. Альфа-оксид алюминия является предпочтительным керамическим оксидом.

Количество благородных металлов, присутствующих в качестве активного компонента, варьируется в пределах диапазона 0,1-10% (мас.), предпочтительно в пределах диапазона 0,2-5% (мас.).

Рабочие условия, которые могут быть использованы для проведения синтеза метанола, в типичном случае являются соответствующими условиями, используемыми в следующих далее способах от компаний: a) Haldor-Topsøe; b) Johnson Matthey Catalyst (JM) & Davy Process Technology (DPT); c) Lurgi; d) Toyo Engineering.

Газ, подаваемый в секцию для синтеза метанола, должен характеризоваться составом, таким, чтобы поддерживать значение модуля $M = (H_2 - CO_2)/(CO + CO_2)$, близкого к 2 (об./об.).

В способе, покрываемом данной патентной заявкой, могут быть использованы все способы электролиза воды.

Предпочтительно технология электролиза воды может быть выбрана из технологий: 1) щелочная, 2) РЕМ (мембрана из полимерного электролита) и 3) SOEC (ячейка твердооксидного электролизера). Щелочной электролиз представляет собой наиболее общеизвестное решение даже несмотря на то, что он все еще находится на стадии дальнейшего постепенного развития. Технология РЕМ является более новой и менее широко распространенной и имеет высокий потенциал развития. Технология SOEC пока еще не является коммерческой. Как это в порядке примера отмечают заявители, коммерческие щелочные электролизеры являются компактными, и в них используют H_2O под давлением, куда добавляют КОН, и откуда получают H_2 и O_2 при превосходном коэффициенте полезного действия по энергии, даже под давлением (20-30 бар (изб.)). Сердце способа представляет собой серия из высокоэффективных биполярных электролитических ячеек, которые вырабатывают H_2 и O_2 . Расщепление воды согласно теории требует использования приблизительно 3,55 кВт·ч при расчете на один $Nm^3 H_2$, и для этого требуется постоянный электрический ток. Однако доля поглощенной мощности теряется в форме тепла (энергоэффективность, заявленная производителями, находится в диапазоне 60-70%). Потоки H_2 и O_2 отфильтровывают и отделяют от влаги, которую отправляют на рециркулирование в ячейках. Избыточное тепло отводят при использовании системы водяного охлаждения. В резервуаре, имеющем достаточный объем, размещают деминерализованную воду для обеспечения возможности наличия рациональной оперативной автономности, которую после этого переводят в электролитическую систему при использовании насоса. Питание от трехфазного источника питания с решетки преобразуют в постоянный ток при использовании системы трансформатора/инвертора, или питание может быть подано в виде постоянного тока, например, от фотоэнергетической (ФЭ) или ветроэнергетической установки. Систему включают в корпус, подразделенный на две камеры, разделенные двойной стенкой, при этом одна из них заключает в себе технологическую установку, а вторая - секцию для источника питания. Получающийся в результате поток H_2 характеризуется очень высокой степенью чистоты (99,9995% (об./об.)), и для получения этого его перепускают через фильтры, которые удаляют КОН, после этого в каталитический реактор для удаления O_2 , а после этого в две установки для адсорбирования воды. При использовании решений, подобных соответствующим решениям, использованным для очищения H_2 , также можно получать и O_2 очень высокой степени чистоты.

Теперь будут описываться некоторые примеры приложений настоящего изобретения, которые являются исключительно описательными и неограничивающими, и которые представляют собой предпочтительные варианты осуществления, соответствующие настоящему изобретению.

Примеры

Сравнительный пример 1.

На современном уровне техники синтез метанола соответствует схеме, подобной схеме на фиг. 3. Десульфурированный природный газ (1), часть рециркулирующего газа из синтеза метанола (2), перегретый водяной пар (4) и поток высокочистого кислорода (99%) (3) при давлении 29,6 атм предварительно нагревают при использовании водяного пара, произведенного самим способом, (не показано на фиг. 3) и смешивают на входе в реактор для каталитического неполного окисления при коротком времени контактирования (А). Таким образом составленную смесь превращают в синтез-газ (5) в результате нагревания до приблизительно 850-1050°C. На выходе из реактора синтез-газ охлаждают до менее, чем 350°C в бойлере, получая поток водяного пара, необходимого для предварительного нагревания реагентов и подачи в реактор SCT-CPO (не показано на фиг. 3).

Поток синтез-газа из бойлера не характеризуется оптимальным составом для подачи в секцию, расположенную ниже по ходу технологического потока: в целях подстраивания некоторых характеристических соотношений, требуемых для технологии, в настоящее время используемой для синтеза метанола, некоторое количество синтез-газа отправляют в реактор для конверсии водяного газа (В) совместно с током водяного пара (9), в то время как оставшуюся часть в реактор для конверсии водяного газа не подают (WGS). Продукт на выходе из реактора для конверсии водяного газа и синтез-газ, непосредственно произведенный при использовании реактора для каталитического неполного окисления (А), смешивают (7) и охлаждают в теплообменнике до приблизительно 45°C, что обеспечивает производство большего количества водяного пара. Охлажденный синтез-газ при низкой температуре поступает в двухфазный сепаратор (С), из нижней части которого выгружают конденсированную воду для отравления на обработку воды, в то время как безводный синтез-газ выходит из верхней части, и его отправляют в секцию для синтеза метанола (8).

Однако, поток (8) все еще характеризуется значением соотношения М, меньшим, чем оптимальное значение (2 (об./об.)), и поэтому к нему необходимо добавлять поток H₂ (20). Необходимое количество H₂ отделяют при использовании установки PSA (Н), которая также вырабатывает поток сбросных газов (21), точку выброса CO₂, при этом в упомянутую установку PSA подают частично синтез-газ, поступающий из сепаратора, а частично рециркулирующий газ из синтеза метанола (24): чем больше присутствует CO₂ в подаваемом исходном сырье в виде природного газа для способа, тем большим будет количество синтез-газа, которое должно быть отправлено в способ PSA за счет производства метанола.

После добавления водорода газ компримируют (С1) до приблизительно 79 атм (давления, при котором протекает синтез метанола) и смешивают с некоторым количеством компримированного рециркулирующего газа (С2) (13 и 14). После смешивания получающийся в результате поток подают в реактор для синтеза метанола (Е); поток продукта на выходе из реактора (12) охлаждают до приблизительно 50°C, что обеспечивает возможность конденсирования воды и метанола, присутствующих в нем. В заключение, при использовании двухфазного сепаратора (F) рециркулирующий газ отделяют от конденсатов (16), давление для которых сбрасывают до 5 бар, и которые отправляют на ступень конечного разделения (G), с которой получают газовый поток (17) и неочищенный метанол (18) (состоящий из приблизительно 85% (мас./мас.) метанола и 15% (мас./мас.) воды).

Для случая подачи в описанный выше способ потока природного газа, характеризующегося составом, показанным в табл. 1, получают материальный баланс, основные элементы которого демонстрируются в табл. 2.

Таблица 1

Природный газ	% (об.)
МЕТАН	82,15%
ЭТАН	9,59%
ПРОПАН	2,85%
ИЗОБУТАН	0,64%
БУТАН	0,78%
ИЗОПЕНТАН	0,26%
ПЕНТАН	0,22%
ГЕКСАН	0,92%
H ₂ O	1,01%
CO ₂	0,50%
ВОДОРОД	0,01 %
АЗОТ	1,06 %

Таблица 2

Синтез метанола в результате производства синтез-газа при использовании технологии SCT-CPO		
	СЫРЬЕ НА ВХОДЕ	ПРОДУКТ НА ВЫХОДЕ
Природный газ [кг/час]	39948	-
Кислород [кг/час]	44395	-
Водяной пар [кг/час]	26779	-
Сбросные газы [кг/час]	-	15438
CO ₂ [кг/час]	440	7194 в сбросных газах и 19788 CO ₂ сразу после сжигания всех сбросных газов
Метанол [кг/час]	-	63765

В табл. CO₂-продукт на выходе рассчитывают в виде двух позиций: количество выбросов совместно со сбросными газами и количество, полученное в результате сжигания всех сбросных газов.

Некоторые удельные показатели, относящиеся к потреблению природного газа и O₂ и выбросам CO₂ при расчете на одну тонну произведенного метанола, представлены в табл. 3. Как это считается, все соединения, содержащие С и присутствующие в сбросных газах, окисляются до CO₂.

Таблица 3

УДЕЛЬНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ	
Нм ³ природного газа/тонна _{MeOH}	702,66
Нм ³ O ₂ /тонна _{MeOH}	487,68
тонна _{выбросов CO₂} /тонна _{MeOH}	0,31
тонна _{произведенного CO₂} /тонна _{MeOH}	0,106

Сравнительный пример 2.

В способ, описанный в сравнительном примере 1 и на фиг. 3, подают поток природного газа, характеризующийся высоким уровнем содержания CO₂, показанным в табл. 4.

Таблица 4

Природный газ	% (об.)
МЕТАН	57,84%
ЭТАН	6,72%
ПРОПАН	2,01%
ИЗОБУТАН	0,55%
БУТАН	0,45%
ИЗОПЕНТАН	0,16%
ПЕНТАН	0,18%
ГЕКСАН	0,65%
H ₂ O	0,71%
CO ₂	30%
ВОДОРОД	0,73%

Получают материальный баланс, основные элементы которого показаны в табл. 5, в то время как в табл. 6 демонстрируются удельные показатели, относящиеся к потреблению природного газа и O₂ и выбросам CO₂ при расчете на одну тонну произведенного метанола. В табл. 5 показано количество выбросов CO₂ совместно со сбросными газами и количество CO₂, полученное в результате сжигания всех сбросных газов. Как это считается, все соединения, содержащие углерод и присутствующие в сбросных газах, окисляются до CO₂.

Таблица 5

Синтез метанола в результате производства синтез-газа при использовании технологии SCT-CPO		
	СЫРЬЕ НА ВХОДЕ	ПРОДУКТ НА ВЫХОДЕ
Природный газ [кг/час]	96750	-
Кислород [кг/час]	55751	-
Водяной пар [кг/час]	33629	-
Сбросные газы [кг/час]	-	70286
CO ₂ [кг/час]	47121,5	29338,5 в сбросных газах и 93862 сразу после сжигания всех сбросных газов
Метанол [кг/час]	-	63840

Таблица 6

УДЕЛЬНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ	
Нм ³ природного газа/тонна _{MeOH}	1253,07
Нм ³ O ₂ /тонна _{MeOH}	611,71
тонна _{выбросов CO₂} /тонна _{MeOH}	1,47
тонна _{производства CO₂} /тонна _{MeOH}	0,279

Пример 1.

Со ссылкой на фиг. 1 и сравнительные примеры 1 и 2, способ включает две секции: производство синтез-газа при использовании способа SCT-CPO (А) и синтез метанола (Е).

В реактор SCT-CPO подают десульфурованный природный газ (1), O₂ (3), водяной пар (4) и поток рециркулирующего газа из синтеза метанола (2). После предварительного нагревания и смешивания (не показано на фиг. 1) потоки подаваемого исходного сырья подают в реактор, где их подвергают превращению для производства синтез-газа (5). После этого его охлаждают до приблизительно 350°C в бойлере, производя водяной пар (не показано на фиг. 1).

В соответствии с представленным выше описанием изобретения, некоторое количество синтез-газа отправляют в реактор WGS для конверсии водяного газа (В), в то время как некоторое его количество обходит данный реактор по байпасу (6): данным образом регулируют характеристическое соотношение CO/CO₂ для синтеза метанола. Два потока объединяют и охлаждают до приблизительно 45°C до подачи в сепаратор (С) для отделения конденсационной воды (10). Синтез-газ (8) покидает верх сепаратора и пока еще не характеризуется оптимальным соотношением М для синтеза метанола. В данном случае, как и в предыдущем случае, снова необходимо добавить поток H₂ (19) для доведения значения М до 2 (об./об.). В данном случае H₂ больше уже не получают в результате отделения последнего от синтез-газа и рецир-

кулирующего газа при использовании PSA, но получают из щелочного электролизера (D), работающего при давлении в диапазоне 30-35 атм..

Синтез-газ, скорректированный таким образом, компримируют до приблизительно 80 бар (C1), смешивают с компримированным рециркулирующим газом (C2, 13), а после этого подают в реактор для синтеза метанола (E). Продукты, покидающие реактор, разделяют и охлаждают (F, G) для отделения потока метанола (18), содержащего 85% (мас./мас.) метанола и 15% (мас./мас.) воды, от рециркулирующего газа (2). Маленькое количество (1% (об./об.)) всего рециркулирующего газа удаляют (15) для ограничения накопления инертных соединений в системе.

В результате подачи потока природного газа, характеризующегося тем же самым составом, что и сравнительный пример 2 (табл. 4) с высоким содержанием CO₂, в технологическую схему, описанную выше, получают материальный баланс, основные элементы которого показаны в табл. 7, в то время как расход природного газа, O₂ и CO₂ при расчете на одну тонну произведенного метанола показан в табл. 8. В табл. 7 показано количество выбросов CO₂ совместно со сбросными газами и количество CO₂, полученное в результате сжигания всех сбросных газов. Считается, что все соединения, содержащие C и присутствующие в сбросных газах, окисляются до CO₂.

Таблица 7

Синтез метанола в результате производства синтез-газа при использовании технологии SCT-CPO		
	СЫРЬЕ НА ВХОДЕ	ПРОДУКТ НА ВЫХОДЕ
Природный газ [кг/час]	96750	-
Кислород [кг/час]	58771	-
Водяной пар [кг/час]	35451	-
Сбросные газы [кг/час]	8652	
Природный газ [кг/час]	-	7533
CO ₂ [кг/час]	47121,5	4175 в сбросных газах и производство 8686 в результате сжигания всех сбросных газов
Метанол [кг/час]	-	124944

Таблица 8

УДЕЛЬНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ	
Нм ³ природного газа/тонна _{MeOH}	640,25
Нм ³ O ₂ /тонна _{MeOH}	329,48
тонна _{выбросов CO₂} /тонна _{MeOH}	0,07
тонна _{потребления CO₂} /тонна _{MeOH}	0,344
Нм ³ H ₂ /тонна _{MeOH}	769,89

Сопоставление сравнительного примера 2 и примера 1, показывает, что способ, соответствующий примеру 1, обеспечивает возможность приблизительно в два раза большего производства метанола при той же скорости потока и составе природного газа. Собственно говоря, в первом случае значительную часть (приблизительно 50%) произведенного синтез-газа отправляли в установку PSA для производства водорода, требуемого для корректирования параметра M, в то время как в способе, соответствующем примеру 1, водород подают при использовании внешнего источника (электролизера), что делает возможным использование всего синтез-газа для синтеза метанола. В результате исключения необходимости в монтаже установки PSA значительно уменьшаются объемы выработки сбросных газов и, следовательно, выбросы CO₂. В табл. 9 описывается потребление электричества, требуемое для способов электролиза при различных мощностях по производству метанола.

Таблица 9

Позиция	Потребление природного газа	Потребление CO ₂	Потребление CO ₂	Потребление H ₂
	Нм ³ /час	Нм ³ /час	Нм ³ /день	Нм ³ /час
A	640	175	4202	770
B	6403	1751	42024	7699
C	9604	2626	63035	11548
D	19208	5253	126071	23097
E	40016	10944	262647	48118
F	80032	21887	525294	96236
G	133397	36482	875560	160406
H	152356	41667	1000000	183204
Позиция	Потребление O ₂	Требуемая мощность	Метанол	Метанол
	Нм ³ /час	МВт	тонна в час	тонна в день
A	329	3	1	24
B	3295	33	10	240
C	4942	50	15	360
D	9885	100	30	720
E	20593	209	63	1500
F	41186	418	125	3000
G	68648	697	208	5000
H	78405	797	238	5711

Следует отметить, что вплоть до позиций С и D электрическая мощность могла бы быть полностью произведена из возобновляемых источников, в то время как для более высоких мощностей по производству потребовалось бы подключение использования электричества, произведенного из обычных и возобновляемых источников.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ производства метанола из газообразных углеводородов, который включает следующие далее стадии:

- а) обработка упомянутых газообразных углеводородов в установке для десульфуривания, производящей десульфуриванный газ, содержащий углеводороды;
- б) взаимодействие упомянутого десульфуриванного газа с окисляющим потоком посредством реакции каталитического неполного окисления с коротким временем контакта с получением синтез-газа;
- в) производство водорода в результате электролиза воды;
- г) смешивание и компримирование синтез-газа и водорода; и
- е) направление упомянутой компримированной смеси в установку для синтеза метанола для производства метанола.

2. Способ по п.1, в котором некоторое количество произведенного синтез-газа подвергают реакции конверсии водяного газа для получения потока, содержащего диоксид углерода, монооксид углерода и водород, и затем упомянутый поток смешивают с водородом, произведенным в результате электролиза.

3. Способ по пп.1 или 2, в котором десульфуриванный газ смешивают с перегретым водяным паром.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором десульфуриванный газ предварительно нагревают при использовании водяного пара, полученного в результате охлаждения синтез-газа, полученного в теплообменных устройствах.

5. Способ по п.4, в котором произведенный синтез-газ охлаждают до менее, чем 350°C в котле, производящем водяной пар.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором также имеется установка для адсорбции при переменном давлении, которая отделяет водород от газа, поступающего в установку для синтеза метанола при давлении рециркуляционного контура.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором реагенты подают в реакторы для неполного каталитического окисления при коротком времени контактирования при температуре в диапазоне от 50 до 400°C.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором реагенты подают в реакторы для каталитического неполного окисления при коротком времени контактирования при давлении в диапазоне от 0,0987 до 98,7 атм.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором реакция каталитического неполного окисления при коротком времени контактирования протекает при соотношениях O_2/C в диапазоне от 0,15 до 0,7.

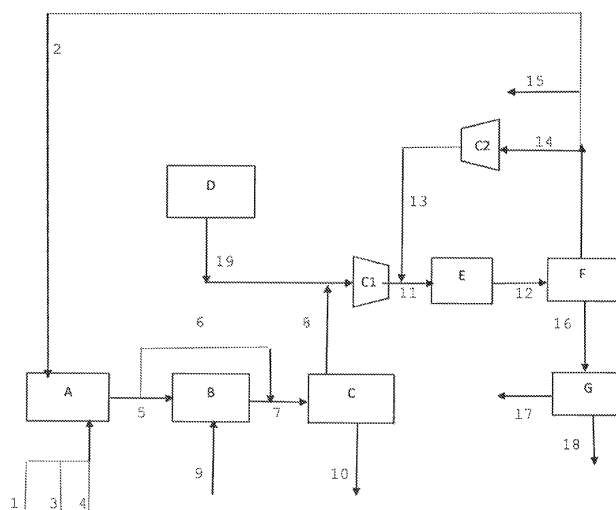
10. Способ по любому из пп.1-9, в котором реакция каталитического неполного окисления при коротком времени контактирования протекает при соотношении водяной пар/ C в диапазоне между 0,01 и 3,5.

11. Способ по любому из пп.1-10, в котором газообразное углеводородное подаваемое исходное сырье характеризуется объемным содержанием CO_2 в диапазоне от 0 до 70 об. %.

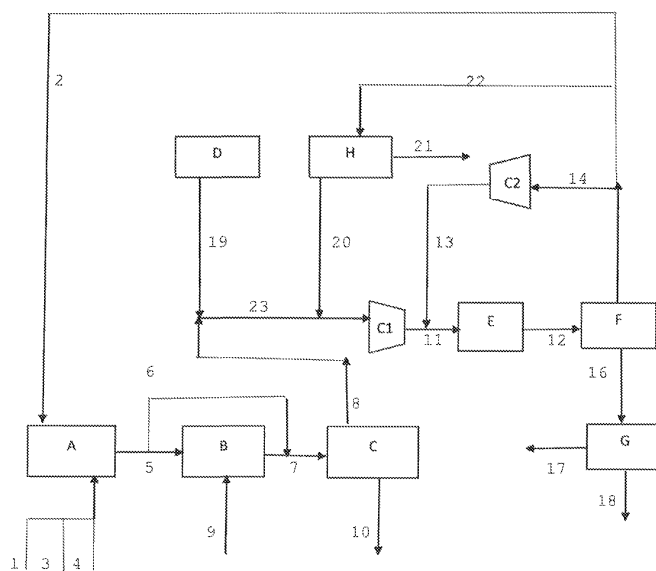
12. Способ по любому из пп.1-11, в котором реакторы для проведения синтеза метанола функционируют при температуре в диапазоне от 250 до 350°C и давлении в диапазоне от 50 до 100 атм.

13. Способ по любому одному из пп.1-12, в котором электролиз воды выбирают из технологий:

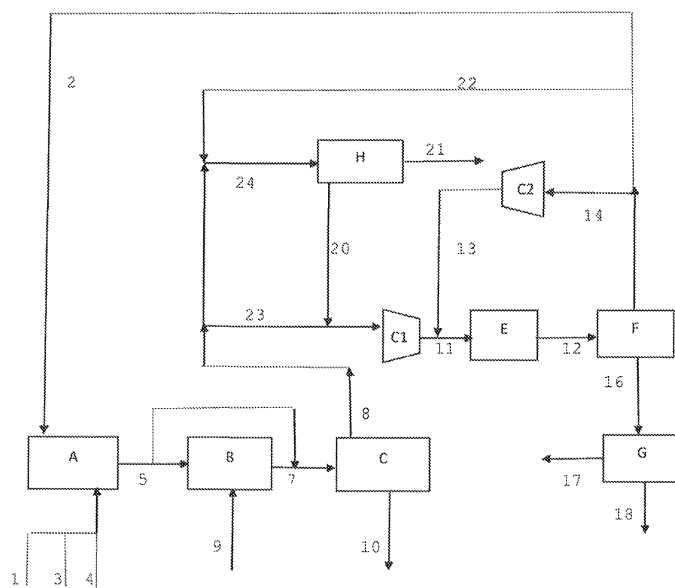
- 1) щелочная,
- 2) мембрана из полимерного электролита и
- 3) ячейка твердооксидного электролизера.



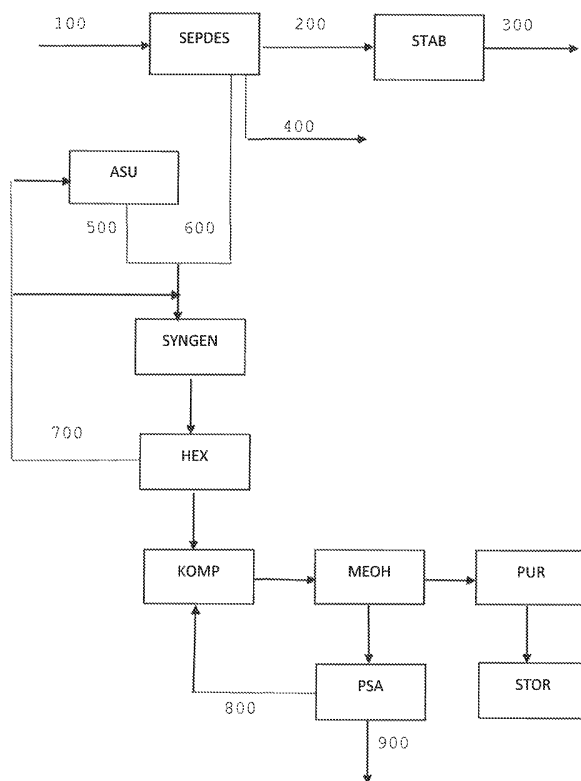
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

