

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042659**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.03.09

(51) Int. Cl. **C07C 29/151 (2006.01)**
C07C 31/04 (2006.01)

(21) Номер заявки
202192749

(22) Дата подачи заявки
2020.05.11

(54) **СПОСОБ СИНТЕЗИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА**

(31) **1908449.0**

(56) **WO-A1-2016180812**
US-A1-2009184293
WO-A1-2011088981

(32) **2019.06.12**

(33) **GB**

(43) **2022.03.28**

(86) **PCT/GB2020/051142**

(87) **WO 2020/249924 2020.12.17**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ДЖОНСОН МЭТТЕЙ ДЭЙВИ
ТЕКНОЛОДЖИЗ ЛИМИТЕД (GB)

(72) Изобретатель:
Эрли Саймон Роберт (GB)

(74) Представитель:
Нагорных И.М. (RU)

(57) В изобретении описан способ синтеза метанола, включающий стадии, на которых: (i) вырабатывают синтез-газ, содержащий водород, монооксид углерода и диоксид углерода, из углеводородного сырья в установке риформинга, содержащей последовательную комбинацию из установки теплообменного риформинга и установки автотермического риформинга; (ii) охлаждают синтез-газ в установке теплообменного риформинга и на одной или более дополнительных ступенях теплообмена и извлекают технологический конденсат из охлажденного синтез-газа с образованием подпиточного газа; (iii) подают подаваемый газ, содержащий подпиточный газ, в контур синтеза метанола, содержащий один или более реакторов синтеза метанола; (iv) извлекают газопродуктовую смесь, содержащую метанол, из контура синтеза метанола, охлаждают газопродуктовую смесь до температуры ниже точки росы для конденсации метанола-сырца и отделяют метанол-сырец от смеси непрореагировавших газов; и (v) возвращают в оборот часть смеси непрореагировавших газов в контур синтеза метанола и извлекают часть смеси непрореагировавших газов в виде потока продувочного газа, причем обогащенный водородом поток и обогащенный углеродом поток отделяют от продувочного газа, при этом часть обогащенного водородом потока подают в контур синтеза метанола, а часть обогащенного углеродом потока подают в установку риформинга.

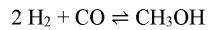
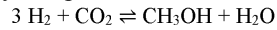
042659
B1

042659
B1

Изобретение относится к способу синтеза метанола.

Метанол, как правило, синтезируют путем подачи синтез-газа, содержащего водород и монооксид углерода и/или диоксид углерода, в реактор синтеза при повышенных температуре и давлении через один или более слоев катализатора синтеза метанола, который часто представляет собой медьсодержащую композицию. Метанол-сырец обычно извлекают путем охлаждения газопродуктового потока до температуры ниже точки росы и отделения продукта в форме жидкости. Метанол-сырец, как правило, очищают отгонкой. Способ часто реализуют с применением контура: таким образом непрореагировавший газ можно вернуть в реактор синтеза вместе с подаваемым газом через циркуляционный насос. Свежий синтез-газ, называемый подпиточным газом, добавляют к рециркуляционному непрореагировавшему газу с получением потока подаваемого газа. Чтобы предотвратить накопление инертных газов в контуре, из потока циркуляционного газа часто отбирают продувочный поток.

Синтез метанола можно описать двумя приведенными ниже уравнениями:



Существуют две стехиометрические величины, которые обычно используют для описания пропорций реагентов, подаваемых в реактор синтеза метанола. Они обозначаются как R и Z и могут быть определены по молярным концентрациям компонентов в синтез-газе следующим образом:

$$R = ([\text{H}_2] - [\text{CO}_2]) / ([\text{CO}] + [\text{CO}_2])$$

$$Z = [\text{H}_2] / (2[\text{CO}] + 3[\text{CO}_2])$$

Кроме того, для реакции синтеза метанола часто полезно определить значение S; которое представляет собой сумму $\text{Nm}^3/\text{ч H}_2 + \text{Nm}^3/\text{ч CO}$ в синтез-газе. Затем S, Z и R можно связывать с помощью уравнения:

$$\text{максимальный выход метанола (Nm}^3/\text{h)} = Z \cdot S / (R + 1) \text{ при } Z \leq 1$$

$$\text{максимальный выход метанола (Nm}^3/\text{h)} = S / (R + 1) \text{ при } Z > 1.$$

Идеальная стехиометрическая смесь образуется при наличии достаточного количества водорода для конвертации всех оксидов углерода в метанол. Это происходит при $R = 2$ и $Z = 1$. Однако различными технологиями создания синтез-газа получают разные синтез-газы, имеющие разные пропорции реагентов.

Синтез-газ, как правило, получают с использованием установки парового риформинга с огневым нагревателем, в которой происходит риформинг смеси углеводородного сырья, такого как природный газ, и пара. В таких установках почти 30% природного газа используют в топливных целях, а остальные 70% - в качестве сырья. Сжигание топлива приводит к значительным выбросам диоксида углерода из способа.

В US6191174 описан способ производства метанола из углеводородного сырья, включающий приведение в контакт парообразной смеси, содержащей сырье и пар, в зоне парового риформинга с катализатором, эффективным для катализа по меньшей мере одной реакции риформинга; извлечение из зоны риформинга смеси синтез-газа, содержащей оксиды углерода, водород и метан; подачу материала смеси синтез-газа в зону синтеза метанола, в которую загружен катализатор синтеза метанола и в которой поддерживаются условия для синтеза метанола; извлечение из зоны синтеза метанола газопродуктовой смеси, содержащей метанол и непрореагировавший материал смеси синтез-газа; подачу материала газопродуктовой смеси в зону извлечения метанола, в которой поддерживаются условия для извлечения метанола; извлечение из зоны извлечения метанола продуктового потока метанола-сырца и парообразного потока, содержащего непрореагировавший материал смеси синтез-газа; разделение материала смеси синтез-газа на первый обогащенный водородом поток и второй обогащенный оксидами углерода поток, содержащий оксиды углерода и метан; подачу по меньшей мере части первого обогащенного водородом потока в зону парового риформинга в качестве топлива и возвращение в оборот по меньшей мере части второго потока, обогащенного оксидами углерода, в зону парового риформинга с образованием части смеси парообразной смеси, содержащей сырье и пар. Зона парового риформинга содержит компактную установку парового риформинга с огневым нагревателем.

Как очевидно из настоящего описания, установка для производства метанола также, как правило, включает в себя несколько больших компрессоров, традиционно приводимых в действие паром, генерируемым теплом, извлеченным из способа, и дополненным паром из одного или более огневых котлов и нагревателей.

Заявители установили, что при генерировании синтез-газа с помощью последовательной комбинации из установки теплообменного риформинга и установки автотермического риформинга способ не требует подъема пара для питания. Хотя по-прежнему существует потребность в генерировании синтез-газа, топливного объема контурного продувочного газа более чем достаточно для этого способа. Таким образом, топливный объем обогащенного углеродом газа, извлеченного из продувочного газа в прежней схеме технологического процесса с установками теплообменного-автотермического риформинга, может превышать требования по топливу для огневых нагревателей и бойлеров на установке, особенно когда для приведения в действие компрессоров используют электродвигатели. За счет исключения необходи-

мости преобразования пара в энергию в способе в целом используют меньше углеводородов в качестве топлива и тем самым уменьшают выбросы диоксида углерода по сравнению с эквивалентной схемой технологического способа для установки риформинга с огневым нагревателем.

Соответственно, в изобретении предложен способ синтезирования метанола, включающий стадии, на которых: (i) вырабатывают синтез-газ, содержащий водород, монооксид углерода и диоксид углерода, из углеводородного сырья в установке риформинга, содержащей последовательную комбинацию из установки теплообменного риформинга и установки автотермического риформинга; (ii) охлаждают синтез-газ в установке теплообменного риформинга и на одной или более дополнительных ступенях теплообмена и извлекают технологический конденсат из охлажденного синтез-газа с образованием подпиточного газа; (iii) подают подаваемый газ, содержащий подпиточный газ, в контур синтеза метанола, содержащий один или более реакторов синтеза метанола; (iv) извлекают газопродуктовую смесь, содержащую метанол, из контура синтеза метанола, охлаждают газопродуктовую смесь до температуры ниже точки росы для конденсации метанола-сырца и отделяют метанол-сырец от смеси непрореагировавших газов; и (v) возвращают в оборот часть смеси непрореагировавших газов в контур синтеза метанола и извлекают часть смеси непрореагировавших газов в виде потока продувочного газа, причем обогащенный водородом поток и обогащенный углеродом поток отделяют от продувочного газа, при этом часть обогащенного водородом потока подают в контур синтеза метанола, а часть обогащенного углеродом потока подают в установку риформинга.

Под "обогащенным углеродом потоком" понимается поток газа, который имеет более высокую долю углеродсодержащих соединений (монооксида углерода, диоксида углерода и метана), чем продувочный газ. Хотя отдельные компоненты могут иметь такую же или даже меньшую долю, чем в продувочном газе, общее количество всех углеродсодержащих соединений в обогащенном углеродом потоке будет выше.

Метан инертен в реакциях синтеза метанола, но представляет собой ценное сырье для способа риформинга, используемого для получения синтез-газа, а обогащенный углеродом поток можно использовать либо в качестве топлива, либо в качестве сырья.

В способе изобретения углеводородное сырье может представлять собой любое газообразное или низкокипящее углеводородное сырье, такое как природный газ, попутный газ, СНГ, нефтяной дистиллят или лигроин. Сырье предпочтительно представляет собой метан, попутный газ или природный газ, содержащий значительную долю метана, например более 85 об.%. Особенно предпочтительным сырьем является природный газ. Сырье, как правило, сжимают до давления в диапазоне 10-100 бар абс.

Если углеводородное сырье содержит соединения серы до или после сжатия, сырье предпочтительно подвергают десульфуризации, например гидродесульфуризации с использованием катализаторов Co или Ni, и абсорбции сероводорода с использованием подходящего абсорбента, например слоя оксида цинка. Для облегчения этого и/или снижения риска отложения углерода в способе риформинга в углеводородное сырье предпочтительно добавляют водород. Количество водорода в полученном потоке смешанного газа может находиться в диапазоне 1-20 об.%, но предпочтительно в диапазоне 1-10%, более предпочтительно в диапазоне 1-5%. В предпочтительном варианте осуществления часть обогащенного водородом потока смешивают с потоком углеводородного сырья. Поток водорода можно объединять с углеводородом выше и/или ниже по потоку от любой ступени гидродесульфуризации.

При паровом риформинге углеводородное сырье смешивают с паром - такое введение пара можно осуществлять путем прямого впрыска пара и/или путем насыщения сырья посредством его контакта с потоком нагретой воды в сатураторе. Можно использовать один или более сатураторов. При необходимости часть потока углеводородов может обходить добавление пара, например миновать сатуратор. Может быть предусмотрено такое количество вводимого пара, чтобы обеспечивать отношение пара к углероду от 1 до 3, предпочтительно от 1 до 2, т.е. от 1 до 2 моль пара на 1 г атома углеводородного углерода в сырье. Количество пара предпочтительно сводят к минимуму, поскольку это приводит к снижению стоимости и обеспечивает более эффективный способ.

Затем желательно предварительно нагревать смесь углеводородов/пара перед риформингом. Этого можно достичь за счет использования теплообменника сырья и продукта, причем смесь нагревают частично охлажденной конвертированной газовой смесью. Желательно нагревать смешанный поток до 400-500°C.

Обогащенный углеродом поток также подают в установку риформинга. Этого можно беспрепятственно достичь путем объединения углеводородов или смеси углеводородов и пара с обогащенным углеродом потоком с использованием любого известного способа. Менее предпочтительно обогащенный углеродом поток можно объединять с конвертированной газовой смесью, подаваемой в установку автотермического риформинга.

Затем полученную смесь сырья/пара подвергают риформингу в установке риформинга на двух последовательных ступенях, которые можно назвать первичным паровым риформингом и вторичным или автотермическим риформингом. Первую ступень или первичный риформинг осуществляют с использованием установки теплообменного риформинга, также называемой установкой риформинга с подогревом газа (GHR). В предпочтительном типе установки теплообменного риформинга катализатор расположен в

трубах, проходящих между парой трубных решеток через зону теплообмена. Реагенты подают в зону над верхней трубной решеткой и направляют через трубы и в зону под нижней трубной решеткой. Нагревательную среду пропускают через зону между двумя трубными решетками. Установки теплообменного риформинга этого типа описаны в GB1578270, WO97/05947 и US2009/0123348.

Сжатую нагретую смесь сырье/пар пропускают через заполненные катализатором трубы в установке теплообменного риформинга. Во время прохождения через катализатор риформинга эндотермическая реакция риформинга происходит при необходимой для реакции теплоте, подаваемой со второй ступени, или при вторичном конвертированном газе, протекающем мимо наружной поверхности труб. Первичный катализатор риформинга, используемый в установке теплообменного риформинга, как правило, представляет собой никель, нанесенный на огнеупорный носитель, такой как кольца или имеющие множество отверстий гранулы кальциево-алюминатного цемента, оксида алюминия, диоксида титана, диоксида циркония и т.п. В альтернативном варианте осуществления можно использовать комбинацию никеля и катализатора из благородного металла. Например, часть никелевого катализатора можно заменять катализатором из благородного металла, таким как катализатор на основе рутения. В альтернативном или дополнителном варианте осуществления можно использовать структурированный катализатор парового риформинга, в котором можно использовать тонкое грунтовочное покрытие из катализатора парового риформинга на структурированном носителе, например монолитном, керамическом или металлическом носителе.

Температуры вторичного конвертированного газа предпочтительно достаточно для выхода газа, подвергающегося первичному риформингу, из установки первичного риформинга при температуре в диапазоне 650-850°C, предпочтительно 720-780°C.

Первичный конвертированный газ, полученный в установке теплообменного риформинга, которая содержит метан, водород, пар и оксиды углерода, подают, предпочтительно без какого-либо разбавления или теплообмена, в установку автотермического или вторичного риформинга, в которой его подвергают второй ступени или вторичному риформингу.

Установка автотермического риформинга обычно содержит горелку, расположенную вблизи верхней части установки риформинга, в которую подают первичный конвертированный газ и кислородсодержащий газ, зону сгорания под горелкой, через которую, как правило, пламя проходит над неподвижным слоем катализатора парового риформинга в виде частиц. При автотермическом или вторичном риформинге тепло для эндотермических реакций парового риформинга обеспечивается сжиганием углеводородов и водорода в подаваемом газе. Первичный конвертированный газ, как правило, подают в верхнюю часть установки риформинга, а кислородсодержащий газ подают в горелку, смешивание и сжигание происходят ниже по потоку от горелки с образованием нагретой газовой смеси, которую доводят до равновесия по мере ее прохождения через катализатор парового риформинга. Несмотря на то что в кислородсодержащий газ можно добавлять некоторое количество пара, предпочтительно пар не добавляют, так что обеспечивают низкое общее соотношение пара для способа риформинга. Катализатор вторичного риформинга, как правило, представляет собой никель, нанесенный на огнеупорный носитель, такой как кольца или гранулы кальциевоалюминатного цемента, оксида алюминия, диоксида титана, диоксида циркония и т.п. В предпочтительном варианте осуществления катализатор вторичного риформинга содержит слой с более высокой активностью Ni и/или Rh на циркониевом катализаторе по сравнению с традиционным катализатором Ni на оксиде алюминия для снижения улетучивания носителя катализатора.

Кислородсодержащий газ предпочтительно содержит ≥ 95 об.% O_2 , который может быть обеспечен установкой разделения воздуха (ASU) или из другого источника кислорода.

Количество кислородсодержащего газа, необходимого в установке вторичного риформинга, определяется двумя основными факторами, а именно желаемой композицией продуктового газа и тепловым балансом установки теплообменного риформинга. Обычно за счет увеличения количества кислорода, благодаря чему повышается температура конвертированного газа, выходящего из установки вторичного риформинга, уменьшается соотношение $[H_2]/[CO]$ и снижается доля диоксида углерода. В альтернативном варианте осуществления, при обеспечении условий, при которых поддерживается постоянство композиции продукта и температуры, за счет повышения температуры, при которой сырье подают в установку теплообменного риформинга, снижается количество необходимого кислорода (при постоянной температуре подачи кислорода).

Добавляемое количество кислородсодержащего газа предпочтительно выбирают таким образом, чтобы добавлять от 40 до 60 моль кислорода на 100 г атомов углеводорода в сырье, подаваемом на ступень первичного риформинга. Предпочтительно должно быть предусмотрено такое количество добавляемого кислорода, чтобы вторичный конвертированный газ выходил из установки вторичного риформинга при температуре в диапазоне 800-1050°C, более предпочтительно 900-1000°C.

Затем вторичный конвертированный газ используют для обеспечения тепла, необходимого для стадии первичного риформинга, путем использования вторичного конвертированного газа в качестве горячего газа, протекающего мимо труб установки теплообменного риформинга. Во время этого теплообмена

вторичный конвертированный газ охлаждается за счет передачи тепла газу, подвергающемуся первичному риформингу. Предпочтительно вторичный конвертированный газ охлаждается на несколько сотен градусов Цельсия, но, конечно, он покидает установку теплообменного риформинга при температуре, несколько превышающей температуру, при которой смесь сырья/пара подают в заполненные катализатором трубы в установке теплообменного риформинга. Предпочтительно вторичный конвертированный газ выходит из установки теплообменного риформинга при температуре в диапазоне 500-650°C.

После выхода из установки теплообменного риформинга вторичный конвертированный газ затем дополнительно охлаждают за одну или более стадий теплообмена. Тепло, рекуперированное во время этого охлаждения, можно использовать для предварительного нагрева реагентов и/или для нагрева воды, используемой для обеспечения пара, применяемого на стадии первичного риформинга. В предпочтительном варианте осуществления смесь вторичного конвертированного газа, выходящая из кожуховой стороны установки теплообменного риформинга, используют для предварительного нагрева смеси сырья/пара, подаваемой в трубы установки теплообменного риформинга.

Охлаждение выполняют для снижения температуры синтез-газа из установки автотермического или вторичного риформинга до температуры ниже точки росы таким образом, чтобы конденсировать пар, присутствующий в синтез-газе. Жидкий технологический конденсат может быть отделен от синтез-газа, который на данном этапе может называться подпиточным газом, стандартным оборудованием для разделения газа и жидкости.

Подпиточный газ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода и небольшие количества непрореагировавшего метана, аргона и азота. Композиция подпиточного газа предпочтительно представляет собой: 10-20 мол.% монооксида углерода, 0,5-15 мол.% диоксида углерода, 55-85% водорода, а остальное - один или более инертных газов, включая метан. Значение R подпиточного газа (до добавления обогащенного газа) предпочтительно составляет 1,95-2,05, а значение Z предпочтительно составляет 0,95-1,05.

Подпиточный газ можно сжимать в компрессоре синтез-газа до достижения желаемого давления синтеза метанола перед подачей подпиточного газа, смешанного с обогащенным водородом газом, в контур синтеза метанола. Компрессор синтез-газа предпочтительно приводится в действие электрическим приводом.

В способе настоящего изобретения можно использовать любой контур синтеза метанола. Контур синтеза метанола соответственно содержит один или более реакторов синтеза метанола, например первый, второй и необязательно третий реакторы синтеза метанола, причем каждый из них содержит слой катализатора синтеза метанола, расположенные последовательно и/или параллельно таким образом, что каждый из них производит газопродуктовые потоки, содержащие метанол. Таким образом, контур синтеза метанола может содержать один, два или более реакторов синтеза метанола, причем каждый из них содержит слой катализатора синтеза метанола, при этом в каждый из них подают подаваемый газ, содержащий водород и диоксид углерода, причем каждый из них производит газовую смесь, содержащую метанол. Полученную газопродуктовую смесь, содержащую метанол, извлекают по меньшей мере из одного реактора синтеза метанола. Метанол извлекают из одной или более газопродуктовых смесей. Это можно осуществлять путем охлаждения одного или более метанольного газопродуктового потока до температуры ниже точки росы, конденсации метанола и отделения сырого жидкого метанольного продукта от непрореагировавших газов.

Можно использовать традиционное теплообменное оборудование и оборудование для сепарации газа и жидкости. Особенно подходящий теплообменный аппарат включает в себя газо-газовый теплообменник, в котором подаваемую газовую смесь для реактора синтеза метанола применяют для охлаждения метанольного газопродуктового потока из этого реактора. Метанольные газопродуктовые потоки можно очищать отдельно или можно объединять до охлаждения и/или отделения сырого жидкого метанольного продукта.

После отделения сырого жидкого метанольного продукта от одного или более метанольных газопродуктовых потоков образуется смесь непрореагировавших газов. Часть смеси непрореагировавших газов возвращают в качестве рециркуляционного или циркуляционного потока газа в один или более реакторов синтеза метанола. Непрореагировавший газ, отделенный от газопродуктовой смеси, извлеченной из одного реактора синтеза метанола, может быть возвращен в тот же самый или другой реактор синтеза метанола. Смесь непрореагировавших газов содержит водород, монооксид углерода и диоксид углерода и поэтому ее можно использовать для получения дополнительного количества метанола. Рециркуляционный газовый поток можно извлекать из по меньшей мере одного из метанольных газопродуктовых потоков и рециркулировать в по меньшей мере один из реакторов синтеза метанола. При наличии более одного рециркуляционного потока газа эти потоки можно рециркулировать в один или более реакторов синтеза метанола по отдельности, или их можно объединять и подавать в один или более реакторов синтеза метанола.

Реактор синтеза метанола в контуре синтеза метанола может представлять собой неохлаждаемый адиабатический реактор. В альтернативном варианте осуществления реактор синтеза метанола можно охлаждать путем теплообмена с синтез-газом, например в квенч-реакторе или в реакторе, выбранном из

конвертера с трубчатым охлаждением или конвертера с газовым охлаждением. В альтернативном варианте осуществления реактор синтеза метанола можно охлаждать кипящей водой под давлением, например, в конвертере с осевым восходящим потоком пара или конвертере с радиальным восходящим потоком пара.

В адиабатическом реакторе синтез-газ может проходить в осевом, радиальном или осевом и радиальном направлении через неподвижный слой катализатора синтеза метанола в форме твердых частиц. Из-за экзотермического характера реакций синтеза метанола температура реакционных газов возрастает. Таким образом, желательно, чтобы температура на входе в слой была ниже, чем в системах с охлаждаемыми реакторами, чтобы избежать перегрева катализатора, что может отрицательно сказаться на селективности и сроке службы катализатора. В альтернативном варианте осуществления можно использовать охлаждаемый реактор, в котором для сведения к минимуму или регулирования температуры можно применять теплообмен с охлаждающей средой внутри реактора. Существует ряд типов охлаждаемых реакторов, которые можно использовать в данной ситуации. В одной конфигурации неподвижный слой катализатора в форме твердых частиц охлаждают с помощью трубок или пластин, через которые проходит охлаждающая теплообменная среда. В другой конфигурации катализатор помещают в трубы, вокруг которых проходит охлаждающая теплообменная среда. Реакторы синтеза метанола можно охлаждать с помощью подаваемого газа или кипящей воды, как правило, под давлением. Например, реактор синтеза метанола может представлять собой конвертер с осевым восходящим потоком пара, конвертер с радиальным восходящим потоком пара, конвертер с газовым охлаждением или конвертер с трубчатым охлаждением.

В конвертере с осевым восходящим потоком пара (aSRC) синтез-газ, как правило, проходит в осевом направлении через вертикальные трубы, заполненные катализатором, которые охлаждают посредством теплообмена с кипящей водой под давлением, протекающей в межтрубном пространстве. Катализатор можно обеспечивать в гранулированной форме непосредственно в трубах или можно обеспечивать в одном или более цилиндрических контейнерах, которые направляют поток синтез-газа в радиальном и осевом направлениях для улучшения теплопередачи. Указанные содержащиеся катализаторы и их применение в синтезе метанола описаны в патенте США № US8785506. Особенно подходящим средством отвода тепла от катализатора являются конвертеры с восходящим потоком пара, в которых катализатор находится в трубах, охлаждаемых кипящей водой под давлением.

В конвертере с радиальным восходящим потоком пара (rSRC) синтез-газ, как правило, проходит в радиальном направлении (внутрь или наружу) через слой катализатора в виде твердых частиц, который охлаждают посредством множества труб или пластин, через которые в качестве охлаждающей среды подают кипящую воду под давлением. Такие реакторы известны и описаны, например, в патенте США № US4321234. Они обеспечивают меньший перепад давления, чем конвертеры aSRC, но имеют более сложную внутреннюю конструкцию.

В конвертере с трубчатым охлаждением (TCC) слой катализатора охлаждают путем прохождения синтез-газа через трубы с открытыми торцами, расположенные внутри слоя, и выпуска нагретого газа в пространство над катализатором в межтрубном пространстве реактора. Затем нагретый газ может проходить непосредственно через слой катализатора и при этом не выходит из конвертера. Конвертер TCC может обеспечивать достаточную площадь охлаждения для ряда композиций синтез-газа, и его можно использовать в широком диапазоне условий. В качестве альтернативы конвертеру TCC для охлаждения слоя катализатора можно использовать конвертер с газовым охлаждением (GCC), в котором синтез-газ пропускают через трубы или пластины по принципу теплообменника. В этом случае нагретый синтез-газ отводится из конвертера и затем возвращается в слой катализатора. Пример конвертера GCC описан в патенте США № US 5827901.

В альтернативном варианте осуществления реактор синтеза метанола может представлять собой квенч-реактор, в котором один или более неподвижных слоев катализатора синтеза метанола в виде твердых частиц охлаждают с помощью смеси синтез-газа, которую вводят в реактор внутрь слоев или между слоями. Такие реакторы описаны, например, в патенте США № US4411877.

В способе, предусматривающем использование первого и второго реакторов синтеза метанола, первый реактор синтеза метанола предпочтительно охлаждают кипящей водой, например, в конвертере с осевым восходящим потоком пара или конвертере с радиальным восходящим потоком пара, при этом более предпочтителен конвертер с осевым восходящим потоком пара. Второй реактор синтеза метанола может представлять собой конвертер с радиальным восходящим потоком пара. Такие конструкции, в частности, используют в настоящем изобретении из-за эксплуатационных характеристик этих реакторов и их способности работать с различными подаваемыми газовыми смесями. В альтернативном варианте осуществления второй реактор синтеза метанола можно охлаждать синтез-газом, содержащим водород и диоксид углерода. Соответственно, второй реактор синтеза метанола может представлять собой охлаждаемый реактор, выбранный из конвертера с трубчатым охлаждением (TCC) и конвертера с газовым охлаждением (GCC). Конвертер с трубчатым охлаждением предпочтителен из-за его более простой конструкции. При наличии третьего реактора синтеза метанола его предпочтительно охлаждают кипящей водой. В этом случае третий реактор синтеза метанола может в приемлемом случае представлять собой

конвертер с восходящим потоком пара, выбранный из конвертера с осевым восходящим потоком пара и конвертера с радиальным восходящим потоком пара, причем наиболее предпочтительным является конвертер с осевым восходящим потоком пара. Первый и второй реакторы синтеза метанола могут быть соединены последовательно, и в этом случае синтез-газ, подаваемый во второй реактор синтеза метанола, содержит по меньшей мере часть метанольного газопродуктового потока, извлеченного из первого реактора синтеза метанола. В такой конструкции предпочтительно, чтобы синтез-газ, подаваемый во второй реактор синтеза метанола, содержал весь метанольный газопродуктовый поток, извлеченный из первого реактора синтеза метанола. Особенно предпочтительные контуры метанола описаны в US7790775, WO2017/121980 и WO2017/121981.

Катализаторы синтеза метанола в каждом из реакторов синтеза метанола могут быть одними и теми же или различаться. Катализаторы синтеза метанола предпочтительно представляют собой медьсодержащие катализаторы синтеза метанола, которые доступны в продаже. В частности, катализаторы синтеза метанола представляют собой один или более катализаторов на основе оксида меди/оксида цинка/оксида алюминия в виде твердых частиц, которые могут содержать один или более промоторов. Особенно подходящими катализаторами являются катализаторы на основе оксида меди/цинка/оксида алюминия с промотором на основе Mg, как описано в патенте США № US4788175.

Синтез метанола можно осуществлять в реакторах синтеза метанола при давлении в диапазоне от 10 до 120 бар абс. и температуре в диапазоне от 130 до 350°C. Давление на одном или более входах реактора предпочтительно составляет 50-100 бар абс., более предпочтительно 70-90 бар абс. Температура синтез-газа на одном или более входах реактора предпочтительно находится в диапазоне 200-250°C, а на одном или более выходах реактора - предпочтительно в диапазоне 230-280°C.

Часть смеси непрореагировавших газов, подпитывающая рециркуляционный поток газа в контур синтеза метанола, как правило, находится под более низким давлением, чем подпиточный газ, и поэтому предпочтительно рециркуляционный поток газа сжимают с помощью одного или более компрессоров или циркуляционных насосов. Для циркуляции потока непрореагировавшего газа используют по меньшей мере один компрессор. Предпочтительно циркуляционный компрессор приводят в действие электрическим приводом. Полученный сжатый рециркуляционный поток газа можно смешивать с подпиточным газом и обогащенным водородом потоком с получением сырья для одного или более реакторов синтеза метанола в контуре синтеза метанола.

Коэффициенты рециркуляции для формирования газовых смесей, подаваемых в один или более реакторов синтеза метанола, могут находиться в диапазоне от 0,5:1 до 5:1, предпочтительно от 1:1 до 3:1. Под термином "коэффициент рециркуляции" подразумевается молярное соотношение расхода рециркуляционного потока непрореагировавшего газа и подпиточного газа, в результате которого образуются газовые смеси, подаваемые в один или более реакторов синтеза метанола.

Следует понимать, что при добавлении потока обогащенного водородом газа к подпиточному газу значение R стехиометрии будет увеличено, предпочтительно до значения, превышающего 2. Значение R больше 2 указывает на наличие стехиометрического избытка водорода, и высокий уровень превращения оксидов углерода в метанол в современном контуре синтеза приведет к тому, что значение R на входе реакторов синтеза метанола будет находиться в диапазоне от 3 до 5 или даже выше. Добавление обогащенного водородом газа, извлеченного из контура продувочного газа, означает, что реакторы синтеза метанола можно эксплуатировать при оптимальном для них значении R от 3 до 5 с подпиточным газом со значением R, близким к стехиометрическому оптимальному значению 2, в результате чего будет максимально возрастать производство метанола.

Часть смеси непрореагировавших газов, отделенная от жидкого метанола-сырца, удаляют из контура в виде потока продувочного газа. Поток продувочного газа можно удалять непрерывно или периодически, чтобы предотвратить нежелательное накопление инертных газов, таких как азот, аргон и метан, в контуре синтеза. Поток продувочного газа можно извлекать из отделенных непрореагировавших газов до или после сжатия в циркуляционном насосе. Потоки продувочного газа, особенно в способах, в которых в качестве источника подпиточного газа применяют паровой риформинг, обогащены водородом. Продувочный поток предпочтительно содержит 50-90 об.% водорода и один или более из монооксида углерода, диоксида углерода, азота, аргона и метана.

В настоящем изобретении по меньшей мере часть потока продувочного газа разделяют на поток обогащенного водородом газа и поток обогащенного углеродом газа. Предпочтительно весь поток продувочного газа проходит стадию разделения. Часть обогащенного водородом потока подают в контур синтеза метанола, а часть обогащенного углеродом потока подают в установку риформинга. Разделение обогащенных водородом и обогащенных углеродом потоков газа можно осуществлять с использованием известного оборудования для разделения, такого как мембранный сепаратор водорода, или установка адсорбции при переменном давлении, или система разделения в криогенном блоке, или любая их комбинация. С помощью этих методик можно извлекать более 50% водорода, присутствующего в потоке продувочного газа.

Желательно, чтобы поток обогащенного водородом газа, извлеченный из потока продувочного газа,

содержал > 95 об.% H₂. Отделенный водород в дополнение к рециркуляции в контур метанола можно также использовать выше по потоку при гидродесульфуризации углеводородного сырья и/или использовать для отгонки растворенных газов из метанола-сырца. Однако в предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере 90 об.% отделенного потока обогащенного водородом газа подают в контур синтеза метанола.

Часть потока обогащенного углеродом газа, которая, как правило, содержит оксиды углерода и метан, подают на стадии генерирования синтез-газа в установке риформинга с образованием части подпиточного газа. Однако предпочтительно по меньшей мере часть обогащенного углеродом газа сжигают в качестве топлива для регулирования накопления инертных газов. Если для отделения обогащенного водородом потока используют мембрану, обогащенный углеродом поток будет находиться под давлением, которое позволяет направлять его для использования в составе углеводородного сырья для риформинга без дополнительного сжатия. Если для отделения обогащенного водородом потока используют систему абсорбции при переменном давлении, обогащенный углеродом поток будет находиться под низким давлением, как правило 2-5 бар абс., и поэтому он менее предпочтителен в настоящем изобретении.

При необходимости диоксид углерода можно удалить из части обогащенного углеродом потока в установке для извлечения CO₂. Установка для извлечения CO₂ может представлять собой любую традиционную установку для извлечения CO₂, которая работает путем физической абсорбции, химической абсорбции, адсорбции в пористом материале или использует мембрану для выборочного отделения CO₂ от обогащенного углеродом потока с образованием, и таким образом получают обогащенный метаном поток. Хотя может и не требоваться включать удаление диоксида углерода из обогащенного углеродом потока для сырья природного газа, для сырья тяжелее природного газа, удаление диоксида углерода из обогащенного углеродом потока, вероятно, будет полезным.

Смесь потока продувочного газа может содержать метанол и поэтому при необходимости выше по потоку от разделения обогащенного водородом газа и обогащенного углеродом газа метанол можно извлекать из потока продувочного газа с использованием водной отмывки, а извлеченный метанол и воду направлять на очистку с метанолом-сырцом.

Поток метанола-сырца, извлеченный из установки по производству метанола, содержит воду, а также небольшие количества высших спиртов и других примесей. Сначала метанол-сырец можно подавать в испарительную колонну, в которой растворенные газы высвобождаются и отделяются от потока жидкого метанола-сырца. Жидкий метанол-сырец можно также подвергать одной или более ступеням очистки, включая одну или более, предпочтительно две или три ступени очистки в установке очистки метанола, содержащей одну, две или более ректификационных колонн. На ступени дегазации и ступенях отгонки можно осуществлять нагрев с использованием тепла, извлеченного из способа, например при охлаждении газопродуктового потока, или из других источников. Предпочтительно по меньшей мере часть метанола-сырца очищают отгонкой с получением очищенного метанольного продукта.

Очищенный метанольный продукт можно подвергать дополнительной обработке, например, для получения таких производных, как диметиловый эфир или формальдегид. В альтернативном варианте осуществления метанол можно использовать в качестве топлива.

Далее приводится описание настоящего изобретения со ссылками на прилагаемые графические материалы, причем на чертеже представлен способ в соответствии с первым вариантом осуществления изобретения.

Специалистам в данной области будет понятно, что графические материалы являются схематическими и что в промышленной установке могут потребоваться дополнительные элементы оборудования, такие как емкости для сырья, насосы, вакуумные насосы, компрессоры, компрессоры для рециркуляции газа, датчики температуры, датчики давления, предохранительные клапаны, управляющие клапаны, контроллеры расхода, контроллеры уровня, резервуары для временного хранения, резервуары для хранения и т.п. Обеспечение таких вспомогательных элементов оборудования не является частью настоящего изобретения и осуществляется в соответствии с обычной практикой проектирования объектов химической промышленности.

На чертеже поток 10 природного газа смешивают с обогащенным углеродом потоком 12 и паром из трубопровода 14 и полученную смесь подают по трубопроводу 16 во множество подогреваемых снаружи заполненных катализатором труб 18 установки 20 теплообменного риформинга. Хотя показаны только три трубы, труб может быть десятки и сотни. Углеводороды, диоксид углерода и пар взаимодействуют над катализатором с образованием первичной конвертированной газовой смеси, содержащей водород, диоксид углерода, монооксид углерода, пар и непрореагировавший метан. Первичную конвертированную газовую смесь подают из установки 20 теплообменного риформинга по трубопроводу 22 непосредственно в установку 24 автотермического риформинга с подачей потока 26 кислорода. В установке автотермического риформинга первичную конвертированную газовую смесь частично сжигают с кислородом в горелке, установленной вблизи верхней части, а полученный горячий частично прогоревший газ доводят до равновесия через слой катализатора 28 парового риформинга, расположенный под горелкой. Полученный вторичный конвертированный поток синтез-газа подают из установки 24 автотермического риформинга по трубопроводу 30 непосредственно на кухонную сторону установки 20 теплообменного

риформинга, где он нагревает трубы 18 и тем самым частично охлаждается.

Частично охлажденный синтез-газ подают из установки 20 теплообменного риформинга по трубопроводу 32 в установку 34 рекуперации тепла, содержащую один или более теплообменников, где его дополнительно охлаждают до температуры ниже точки росы для конденсации пара. Технологический конденсат удаляют из охлажденной газовой смеси с использованием оборудования для разделения газа и жидкости в установке рекуперации тепла с получением подпиточного газа. Подпиточный газ извлекают из установки рекуперации тепла по трубопроводу 36, объединяют с потоком обогащенного водородом газа, подаваемым по трубопроводу 38, сжимают в компрессоре 40 синтез-газа и подают из компрессора 40 по трубопроводу 42 в установку 44 синтеза метанола.

Установка синтеза метанола содержит контур синтеза метанола, в котором сжатую смесь подпиточного газа и обогащенный водородом газ смешивают с рециркуляционным потоком непрореагировавшего газа, содержащего водород, диоксид углерода и монооксид углерода, и подают в один, два или более работающих последовательно или параллельно реакторов синтеза метанола, причем каждый из них содержит катализатор синтеза метанола, с получением газопродуктового потока, содержащего метанол. Газопродуктовый поток охлаждают для конденсации и отделения жидкого метанола-сырца от непрореагировавшего газа, часть которого сжимают в циркуляционном насосе и рециркулируют в первый, второй или дополнительный реактор синтеза метанола. Жидкий метанол-сырец извлекают из установки 44 синтеза метанола и подают по трубопроводу 46 в установку 48 очистки метанола, где его подвергают дегазации и одной, двум или трем ступеням отгонки с получением очищенного метанольного продукта, извлеченного из установки 48 очистки по трубопроводу 50.

Часть непрореагировавшего газа отводят из установки 44 синтеза выше по потоку от циркуляционного насоса и проводят в виде потока продувочного газа из установки 44 синтеза метанола по трубопроводу 52 в устройство 54 отделения водорода, в котором поток продувочного газа разделяют на обогащенный водородом поток и обогащенный углеродом поток путем пропускания потока продувочного газа через мембрану. Обогащенный углеродом поток извлекают по трубопроводу 56, часть отводят по трубопроводу 58 для использования в качестве топливного газа, например, в огневом нагревателе, а оставшуюся часть подают по трубопроводу 12 в трубопровод 10 углеводородного сырья. Поток обогащенного водородом газа извлекают из устройства 54 отделения по трубопроводу 38 и смешивают с подпиточным газом в трубопроводе 36 с образованием обогащенного подаваемого газа. Обогащенный подаваемый газ подают на всасывающую или промежуточную ступень компрессора 40 синтез-газа с образованием сжатого обогащенного подаваемого газа для установки 44 синтеза метанола.

Настоящее изобретение будет дополнительно описано со ссылкой на следующие расчетные примеры, полученные с использованием традиционного моделирующего программного обеспечения, подходящего для способов синтеза метанола. Во всех этих примерах рафинированный метанольный продукт получают по 5000 тонн продукта в день и в каждом случае рассчитывают поток кислорода, удовлетворяющий балансу рекуперации тепла вокруг установки теплообменного риформинга.

Пример 1.

Пример 1 представляет собой пример в соответствии с чертежом. Обогащенный углеродом газ в данном примере представляет собой ретентат из устройства мембранного разделения, который подают с продувочным газом из контура синтеза метанола. 75% ретентата обогащенного углеродом газа рециркулируют в качестве сырья. Остальные 25% ретентата с добавлением природного газа используют в качестве топлива для огневого нагревателя.

Пример 2.

Пример 2 аналогичен примеру 1, но CO_2 был удален из рециркуляции ретентата для демонстрации влияния удаления CO_2 .

Сравнительный пример 3.

Пример 3 представляет собой сравнительный пример, в котором никакой обогащенный углеродом газ не рециркулирует в установку теплообменного риформинга в качестве сырья.

	Пример 1	Пример 2	Сравнительный пример 3
Рециркуляция обогащенного углеродом газа	Да	Да	Нет
Удаление CO_2 из обогащенного углеродом рециркулята	Нет	Да	-
Расход природного газа относительно примера 1	100,0%	100,0%	101,8%
Расход кислорода к ATR относительно примера 1	100,0%	100,1%	100,3%
Значение R конвертированного газа	2,005	2,024	2,034
Значение R подпиточного газа (включая обогащенный водородом рециркуляционный газ)	2,062	2,130	2,158

Количество CO_2 в обогащенном углеродом рециркуляте относительно низкое (около 12 кмоль/ч для установки производительностью 5000 т продукта в день). Как показано при сравнении примера 1 и примера 2, включение удаления CO_2 из обогащенного углеродом рециркуляционного газа не существенно для схемы технологического процесса на основе теплообменного реактора, используемой в примерах. Однако для сырья более тяжелого, чем легкий природный газ, используемый в примерах, удаление CO_2 из обогащенного углеродом рециркулята, вероятно, будет полезным.

В примерах 1 и 2 только 25% ретентата используют в качестве топлива, что представляет собой 4-кратное снижение потока топлива относительно сравнительного примера 3. Такое 4-кратное снижение потока топлива легко достижимо без избыточного накопления инертных веществ, таких как азот и аргон, в контуре синтеза метанола. Поскольку топливный объем обогащенного углеродом потока, используемого в качестве топлива, обычно имеется лишь в небольшом избытке, 4-кратное снижение потока топлива демонстрирует преимущество изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ синтезирования метанола, включающий стадии, на которых: (i) вырабатывают синтез-газ, содержащий водород, монооксид углерода и диоксид углерода, из углеводородного сырья в установке риформинга, содержащей последовательную комбинацию из установки теплообменного риформинга и установки автотермического риформинга; (ii) охлаждают синтез-газ в установке теплообменного риформинга и на одной или более дополнительных ступенях теплообмена и извлекают технологический конденсат из охлажденного синтез-газа с образованием подпиточного газа; (iii) подают подаваемый газ, содержащий подпиточный газ, в контур синтеза метанола, содержащий один или более реакторов синтеза метанола; (iv) извлекают газопродуктовую смесь, содержащую метанол, из контура синтеза метанола, охлаждают газопродуктовую смесь до температуры ниже точки росы для конденсации метанола-сырца и отделяют метанол-сырец от смеси непрореагировавших газов; и (v) возвращают в оборот часть смеси непрореагировавших газов в контур синтеза метанола и извлекают часть смеси непрореагировавших газов в виде потока продувочного газа, причем обогащенный водородом поток и обогащенный углеродом поток отделяют от продувочного газа, при этом часть обогащенного водородом потока подают в контур синтеза метанола, а часть обогащенного углеродом потока используют в качестве сырья для риформинга в установке риформинга.

2. Способ по п.1, в котором углеводородное сырье представляет собой природный газ.

3. Способ по п.2, в котором пар для риформинга природного газа обеспечивают с использованием сатуратора.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором установка теплообменного риформинга содержит катализатор парового риформинга, расположенный в трубах, которые проходят через зону теплообмена, образованную между верхней и нижней трубными решетками, в которую подают синтез-газ в качестве теплообменной среды.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором установка автотермического риформинга содержит горелку, расположенную вблизи верхней части установки риформинга, в которую подают конвертированный газ из установки теплообменного риформинга и кислородсодержащий газ, зону сгорания под горелкой, через которую проходит пламя над неподвижным слоем катализатора парового риформинга в виде частиц.

6. Способ по п.5, в котором кислородсодержащий газ содержит ≥ 95 об.% O_2 .

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором композиция подпиточного газа представляет собой 10-20 мол.% монооксида углерода, 0,5-15 мол.% диоксида углерода, 55-85% водорода, а остальное - один или более инертных газов, включая метан.

8. Способ по п.7, в котором значение R подпиточного газа перед добавлением обогащенного водородом газа находится в диапазоне 1,95-2,05, а после добавления обогащенного водородом газа значение R выше, где значение R определяют по молярным концентрациям компонентов в синтез-газе следующим образом:

$$R = ([H_2] - [CO_2]) / ([CO] + [CO_2]).$$

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором подпиточный газ сжимают в компрессоре синтез-газа до желаемого давления в контуре, а компрессор синтез-газа приводят в действие электрическим способом.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором контур синтеза метанола содержит один, два или более реакторов синтеза метанола, причем каждый из них содержит слой катализатора синтеза метанола, при этом газопродуктовую смесь извлекают по меньшей мере из одного реактора синтеза метанола.

11. Способ по п.10, в котором непрореагировавший газ, отделенный от газопродуктовой смеси газообразного продукта, извлеченной из одного реактора синтеза метанола, возвращают в тот же самый или другой реактор синтеза метанола.

12. Способ по п.10 или 11, в котором непрореагировавший газ сжимают одним или более циркуляционными компрессорами, а циркуляционный компрессор приводят в действие электрическим способом.

13. Способ по любому из пп.10-12, в котором реакторы синтеза метанола охлаждают синтез-газом или кипящей водой.

14. Способ по любому из пп.10-13, в котором синтез метанола проводят в одном или более реакторах синтеза метанола под давлением в диапазоне 10-120 бар абс. и при температуре в диапазоне от 130 до 350°C.

15. Способ по любому из пп.1-14, в котором разделение обогащенных водородом и обогащенных углеродом потоков осуществляют с использованием мембранного сепаратора водорода, или установки адсорбции при переменном давлении, или системы разделения в криогенном блоке, или любой их комбинации.

16. Способ по любому из пп.1-15, в котором метанол-сырец подвергают одной или более стадии отгонки с получением очищенного метанольного продукта.

