

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **220076**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **400591**

(51) Int.Cl.
C07C 29/151 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **31.08.2012**

(54)

Sposób syntezy metanolu

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

03.03.2014 BUP 05/14

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.08.2015 WUP 08/15

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT NOWYCH SYNTEZ CHEMICZNYCH,
Puławy, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ANDRZEJ GOŁĘBIEWSKI, Puławy, PL
PAWEŁ KOWALIK, Puławy, PL
MAREK DMOCH, Puławy, PL
STANISŁAW LEDAKOWICZ, Łódź, PL**

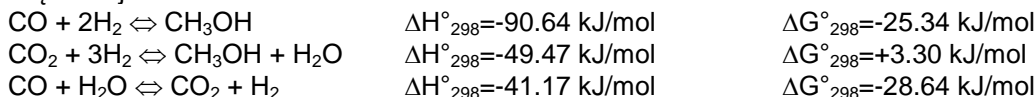
PL 220076 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób syntezy metanolu z mieszaniny tlenków węgla i wodoru na katalizatorach miedziowych, prowadzony wieloetapowo z pośrednim wykraplaniem produktów reakcji.

Gazy syntezowe do produkcji metanolu wytwarzane są na ogół z gazu ziemnego na drodze parowego reformingu lub z produktów zgazowania węgla. Gaz syntezowy nie może zawierać trucizn katalizatorów miedziowych takich jak związki siarki i związki chloru. Skład gazu syntezowego powinien spełniać warunek $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)=2.01-2.05$, przy czym optymalna zawartość CO_2 mieści się w zakresie 3–5%. Korzystne jest także jak najniższe stężenie inertów.

Synteza metanolu jest procesem egzotermicznym i odwracalnym. Na katalizatorze miedziowym zachodzą reakcje:



Z termodynamiki procesu wynika, że osiągnięciu wysokiego stopnia przemiany reagentów do metanolu sprzyja zwiększenie ciśnienia procesu, obniżenie temperatury wylotowej z reaktorów oraz zawracanie nieprzereagowanych gazów po wykropleniu produktów reakcji.

Schematy technologiczne poszczególnych rozwiązań procesu są podobne. Różnią się one przede wszystkim konfiguracją węzła syntezy i sposobem odbioru ciepła reakcji oraz konstrukcją reaktorów. Synteza metanolu zwykle jest prowadzona pod ciśnieniem od 4 do 13 MPa, w temperaturach nie przekraczających $300^\circ C$. Stopień przemiany tlenków węgla w mieszaninie reakcyjnej (mieszanina gazu syntezowego i obiegowego) jest niski i zwykle nie przekracza 15%.

Sposoby otrzymywania metanolu są przedmiotem szeregu patentów.

Patent US. 5,631,302 dotyczy rozwiązania, w którym metanol wytwarzany jest z gazu syntezowego na katalizatorze miedziowym pod ciśnieniem powyżej 20 bar w temperaturach w zakresie $200-350^\circ C$ w układzie dwóch szeregowo połączonych reaktorów. Pierwszy reaktor jest reaktorem adiabatycznym i pozwala na przereagowanie 10–30% tlenków węgla. W kolejnym etapie gaz procesowy kierowany jest do reaktora rurowego z katalizatorem umieszczonym wewnątrz rur przeponowo chłodzonych wrzącą wodą. Strumień opuszczający reaktor rurowy jest chłodzony do temperatury pozwalającej na głębokie wykroplenie metanolu i wody, a nieprzereagowane gazy dodawane są do strumienia gazu procesowego opuszczającego reaktor adiabatyczny, po czym całość kierowana jest do reaktora rurowego.

Patent U.S. 5,827,901 dotyczy rozwiązania, w którym metanol jest wytwarzany w układzie dwóch reaktorów z katalizatorem miedziowym. Pierwszy z reaktorów jest reaktorem rurowym, przy czym katalizator umieszczony jest wewnątrz rur chłodzonych wodą, która odbierając ciepło reakcji wytwarza parę wysokociśnieniową. Mieszanina reakcyjna kierowana jest następnie do drugiego reaktora, w którym ciepło reakcji odbierane jest przez mieszaninę gazu syntezowego i obiegowego wchodzącego do pierwszego reaktora.

W zgłoszeniu patentowym US 2011/0178187 A1 opisany jest inny wariant otrzymywania metanolu w reaktorach w układzie szeregowym, gdzie pierwszy z nich jest reaktorem rurowym chłodzonym wrzącą wodą, a drugi reaktor jest reaktorem chłodzonym gazem, przy czym pomiędzy pierwszym i drugim reaktorem wykraplane są produkty reakcji.

Zgłoszenie US 2007/0043126 A1 dotyczy konfiguracji węzła syntezy metanolu i polega na zastosowaniu trzech szeregowo połączonych reaktorów, przy czym co najmniej jeden z reaktorów jest chłodzony zimnym gazem syntezowym, w celu podgrzania go do temperatury syntezy i co najmniej jeden z reaktorów jest chłodzony wodą, a ciepło reakcji wykorzystywane jest do produkcji pary oraz co najmniej jeden z reaktorów jest chłodzony wodą, a ciepło reakcji wykorzystywane jest do podgrzewu wody procesowej.

Odmienny sposób syntezy metanolu opisano w patentach U.S. 5,262,443 oraz EP 0448019, gdzie metanol otrzymywany jest w reaktorze na katalizatorze miedziowym, przy czym warunki tego procesu (temperatura, ciśnienie, wielkość strumienia reagentów) są dobrane tak, by zmaksymalizować stopień przemiany do metanolu. W wyniku tego przekroczony zostaje punkt rosy, a metanol ulega częściowemu wykropleniu na złożu katalizatora. W efekcie osiąga się korzystne przesunięcie równowagi i głębsze przereagowanie tlenków węgla do metanolu.

Inne rozwiązanie polegające na zwiększeniu stopnia przemiany gazu syntezowego do metanolu poprzez częściowe usunięcie produktów z układu reakcyjnego zamieszczono w patencie EP 0326 718 B1.

Jego istotą jest zastosowanie szeregowego układu adiabatywnych reaktorów z katalizatorem w złożu stałym (strefa reakcji), pomiędzy którymi znajdują się adsorbenty z selektywnymi względem metanolu sorbentami (strefa sorpcji).

Z analizy stanu techniki wynika, że ekonomikę wytwarzania metanolu, koszty energetyczne i inwestycyjne można poprawić prowadząc zarówno etap produkcji gazu syntezowego jak i etap syntezy metanolu pod zbliżonym ciśnieniem około 6 MPa oraz stosując w węźle syntezy metanolu pośrednie wykraplanie produktów reakcji.

Możliwości wykorzystania ciepła reakcji syntezy metanolu do produkcji pary technologicznej maleją ze wzrostem ciśnienia w węźle przygotowania gazu syntezowego. Można je zwiększyć stosując saturację technologicznego gazu ziemnego kierowanego do procesu parowego reformingu lub półspalania z tlenem, ale i wówczas są one ograniczone, ponieważ do wstępnego nasycenia takiego gazu można wykorzystać znacznie mniej wartościowe ciepło z instalacji przygotowania gazu syntezowego. Według obecnie znanych sposobów, nawet stosując powyższe rozwiązania, stopień wykorzystania ciepła syntezy do produkcji pary technologicznej jest niski. Można go podwyższyć, ale wówczas ciśnienie pary produkowanej w instalacji syntezy nie przekracza 4 MPa. Nie można zwiększyć ciśnienia w instalacji produkcji gazu syntezowego powyżej 3–4 MPa i dlatego konieczne jest zastosowanie kompresora, sprężającego gaz do ciśnienia syntezy 6–8 MPa.

Sposób według wynalazku pozwala na wyeliminowanie wad znanych rozwiązań syntezy metanolu i dodatkowo pozwala na zmniejszenie niezbędnej ilości katalizatora, ze względu na zbliżony do optymalnego profil temperatury w reaktorze lub reaktorach chłodzonych wodą. Ułatwia to budowę dużych jednostek syntezy o wydajności nawet 10000 ton metanolu na dobę.

Celem wynalazku jest radykalna poprawa, w stosunku do stanu techniki, wykorzystania ciepła reakcji syntezy metanolu, szczególnie w procesach, w których gaz syntezowy zawiera duże ilości metanu i w których synteza metanolu z pośrednim wykraplaniem produktów prowadzona jest pod zbliżonym ciśnieniem, jak proces produkcji gazu syntezowego.

Sposób syntezy metanolu z gazu reakcyjnego zawierającego tlenki węgla i wodór, będącego mieszaniną gazu syntezowego i obiegowego, składający się z kilku etapów, w którym w pierwszym etapie proces prowadzony jest w reaktorze, gdzie ciepło reakcji jest wykorzystane do produkcji pary, a następnie produkty reakcji są wykraplane, według wynalazku charakteryzuje się tym, że w drugim etapie syntezy proces prowadzony jest w reaktorach usytuowanych szeregowo, najpierw adiabatywnym, a następnie w jednym lub dwu reaktorach chłodzonych wodą o temperaturze nie niższej niż 150°C, która podgrzewa się ciepłem reakcji do temperatury nie niższej niż 270°C.

Ewentualnie proces obejmuje trzeci etap, który prowadzony jest w reaktorze autotermicznym ze złożem katalizatora chłodzonym gazem, opuszczającym zamknięty obieg syntezy. Proces syntezy metanolu prowadzony jest pod ciśnieniem od 4 do 8 MPa, korzystnie pod ciśnieniem 5.5–6.5 MPa.

Korzystnie, gdy w sposobie według wynalazku ciśnienie procesu syntezy metanolu różni się od ciśnienia wytwarzania gazu syntezowego o nie więcej niż 0.5 MPa.

Korzystnie, gdy reaktor adiabatywny w drugim etapie syntezy jest dwuzłozowy, przy czym w górnym złożu znajduje się katalizator miedziowy dostosowany szczególnie do pracy w temperaturach poniżej 260°C, natomiast w dolnym złożu katalizator miedziowy dostosowany szczególnie do pracy w temperaturach powyżej 260°C. Dodatkowo w reaktorze adiabatywnym w drugim etapie syntezy przepływ gazu przez złoża katalizatorów jest radialny.

W reaktorach, w których ciepło reakcji odbierane jest przez wodę oraz w reaktorze autotermicznym katalizator umieszczony jest w rurach o średnicy wewnętrznej od 20 do 80 mm.

W pierwszym reaktorze chłodzonym wodą w drugim etapie procesu umieszczone są dwa rodzaje katalizatorów, przy czym w dolnej części rur tego reaktora umieszczono katalizator miedziowy dostosowany szczególnie do pracy w temperaturach poniżej 260°C, zaś w górnej jego części katalizator miedziowy dostosowany szczególnie do pracy w temperaturach powyżej 260°C.

W drugim reaktorze chłodzonym wodą w drugim etapie procesu i/lub w reaktorze autotermicznym umieszczony jest jeden rodzaj katalizatora, korzystnie katalizator miedziowy dostosowanym szczególnie do pracy w temperaturach poniżej 260°C.

W sposobie według wynalazku w reaktorach, w których ciepło reakcji odbierane jest przez wodę, katalizator miedziowy dostosowany szczególnie do pracy w temperaturach powyżej 260°C umieszczony jest w górnej wlotowej części stanowiącej od 20 do 40% złoża.

Całe ciepło reakcji odprowadzane w drugim etapie syntezy jest wykorzystywane do wytwarzania pary technologicznej. Natomiast gazy odprowadzane z węzła syntezy są korzystnie zwracane w czę-

ści do technologicznego gazu ziemnego, a w części kierowane do gazu opałowego, w takiej ilości by stężenie inertów w gazie reakcyjnym nie przekraczało 20% obj., przy czym do gazu opałowego kieruje się taką ilość gazów odprowadzanych z węzła syntezy, by stężenie azotu i argonu w gazie obiegowym nie przekraczało 5% obj.

W sposobie według wynalazku każdy reaktor syntezy metanolu może być zastąpiony co najmniej dwoma reaktorami w układzie równoległym.

Sposób wytwarzania metanolu według wynalazku w postaci schematu technologicznego przedstawiono na fig. 1.

Realizację procesu według wynalazku ilustrują przykłady wykonania.

Przykład 1

Gaz syntezowy 1 o składzie (% obj.) H₂: 66.9, CO: 19.9, CO₂: 8.9, CH₄: 3.8, N₂: 0.5 zmieszany z gazem obiegowym 2 w stosunku 1:2 tworzy gaz reakcyjny, który jest sprężany do ciśnienia 6 MPa i za pomocą kompresora 3 podawany jest przez wymiennik ciepła 4, gdzie podgrzewa się temperatury 245°C do reaktora-kotła 5, w którym ciepło reakcji wykorzystywane jest do produkcji pary energetycznej o ciśnieniu 4 MPa. Reaktor-kocioł 5 jest połączony ze zbiornikiem 6 zasilanym wodą rurociągiem 7, a para odprowadzana jest rurociągiem 8. Gaz o temperaturze 265°C opuszczający reaktor-kocioł 5 jest schładzany w wymienniku 4 i chłodnicy 9 do temperatury 42°C. Wykroplone produkty reakcji z separatora 1 odprowadzane są rurociągiem 11. Gaz z separatora 10 po podgrzaniu w wymienniku 4 do temperatury kierowany jest do dwuzłożowego reaktora adiabatycznego 12. W górnym złożu reaktora umieszczony jest katalizator miedziowy 13, dostosowany szczególnie do pracy w temperaturze poniżej 260°C, a w dolnym złożu umieszczony jest katalizator miedziowy 14, dostosowany szczególnie do pracy powyżej 260°C.

Następnie strumień o temperaturze 300°C opuszczający reaktor adiabatyczny kierowany jest do reaktora rurowego 15 chłodzonego wodą. W górnej części rur znajduje się katalizator miedziowy 14, dostosowany szczególnie do pracy w temperaturach powyżej 260°C, natomiast w dolnej ich części katalizator miedziowy 13, dostosowany szczególnie do pracy w temperaturach poniżej 260°C. Woda chłodząca o temperaturze 180°C doprowadzana jest do reaktora 15 rurociągiem 16, a woda odprowadzana rurociągiem 17 ma temperaturę 290°C. Gaz z reaktora 15 jest schładzany w wymienniku ciepła 4 i chłodnicy 9 do temperatury 42°C. Wykroplone produkty reakcji odprowadzane są z separatora 10 rurociągiem 11. Część gazu obiegowego 18 podgrzana w wymienniku 4 kierowana jest do reaktora autotermicznego 21, w którym katalizator umieszczony jest w rurach, a gaz przed wprowadzeniem na katalizator odbiera ciepło reakcji przepływając w przestrzeni międzyrurowej. Strumień gazu o temperaturze 230°C opuszczający reaktor 21 podgrzewa wodę kotłową 22 w wymienniku 23 a następnie jest chłodzony do temperatury 42°C w wymienniku 4 i chłodnicy 9. Wykroplone produkty reakcji z separatora 10 odprowadzane są rurociągiem 11, przy czym strumień gazów wydmuchowych 24 o składzie w % obj. H₂: 56.7, CO: 0.7, CO₂: 8.0, CH₄: 31.5, N₂: 3.1, jest częściowo zawracany do strumienia technologicznego gazu ziemnego rurociągiem 25, a pozostała jego część jest kierowana do gazu opałowego rurociągiem 26.

W pierwszym etapie w reaktorze 5, wytwarzanych jest 43.4% metanolu, w drugim etapie, w reaktorach 12, 15 i 21 wytwarzane jest 54,2% metanolu, a w reaktorze autotermicznym 2,4% metanolu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób syntezy metanolu z gazu reakcyjnego zawierającego tlenki węgla i wodór, będącego mieszaniną gazu syntezowego i obiegowego, składający się z kilku etapów, w którym w pierwszym etapie proces prowadzony jest w reaktorze, gdzie ciepło reakcji jest wykorzystane do produkcji pary, a następnie produkty reakcji są wykraplane, **znamienny tym**, że w drugim etapie syntezy proces prowadzony jest w reaktorach usytuowanych szeregowo, najpierw adiabatycznym (12), a następnie w jednym lub dwu reaktorach (15), (19) chłodzonych wodą o temperaturze nie niższej niż 150°C, która podgrzewa się ciepłem reakcji do temperatury nie niższej niż 270°C i ewentualnie proces obejmuje trzeci etap, który prowadzony jest w reaktorze autotermicznym (21) ze złożem katalizatora chłodzonym gazem, opuszczającym zamknięty obieg syntezy, przy czym proces syntezy metanolu prowadzony jest pod ciśnieniem od 4 do 8 MPa.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ciśnienie procesu syntezy metanolu różni się od ciśnienia wytwarzania gazu syntezowego o nie więcej niż 0.5 MPa.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces syntezy metanolu prowadzony jest pod ciśnieniem 5.5-6.5 MPa.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reaktor adiabatyyczny (12) w drugim etapie syntezy jest dwuzłozowy.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że w górnym zlozu znajduje się katalizator miedziowy (13) dostosowany szczególnie do pracy w temperaturach poniżej 260°C, natomiast w dolnym zlozu katalizator miedziowy (14) dostosowany szczególnie do pracy w temperaturach powyżej 260°C.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w reaktorze adiabatyycznym (13) w drugim etapie syntezy przepływ gazu przez zloza katalizatorów jest radialny.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w reaktorach, w których ciepło reakcji odbierane jest przez wodę oraz w reaktorze autotermicznym (21), katalizator umieszczony jest w rurach o średnicy wewnętrznej od 20 do 80 mm.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że w reaktorze (15) umieszczone są dwa rodzaje katalizatorów, zaś w reaktorze (19) i/lub reaktorze autotermicznym (21) umieszczony jest jeden rodzaj katalizatora.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że w dolnej części rur reaktora (15) umieszczono katalizator miedziowy (13) dostosowany szczególnie do pracy w temperaturach poniżej 260°C, zaś w górnej jego części katalizator miedziowy (14) dostosowany szczególnie do pracy w temperaturach powyżej 260°C oraz, że w reaktorze (19) i/lub reaktorze autotermicznym (21) umieszczono katalizator miedziowy dostosowany szczególnie do pracy w temperaturach poniżej 260°C.

10. Sposób według zastrz. 8 albo 9, **znamienny tym**, że w reaktorach, w których ciepło reakcji odbierane jest przez wodę, katalizator miedziowy (14) dostosowany szczególnie do pracy w temperaturach powyżej 260°C umieszczony jest w górnej wlotowej części stanowiącej od 20 do 40% zloza.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że całe ciepło reakcji odprowadzane w drugim etapie syntezy jest wykorzystywane do wytwarzania pary technologicznej.

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gazy odprowadzane z węzła syntezy są korzystnie zawracane w części do technologicznego gazu ziemnego, a w części kierowane do gazu opałowego, w takiej ilości by stężenie inertów w gazie reakcyjnym nie przekraczało 20% obj.

13. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że do gazu opałowego kieruje się taką ilość gazów odprowadzanych z węzła syntezy, by stężenie azotu i argonu w gazie obiegowym nie przekraczało 5% obj.

14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że każdy reaktor syntezy metanolu może być zastąpiony co najmniej dwoma reaktorami w układzie równoległym.

Rysunek

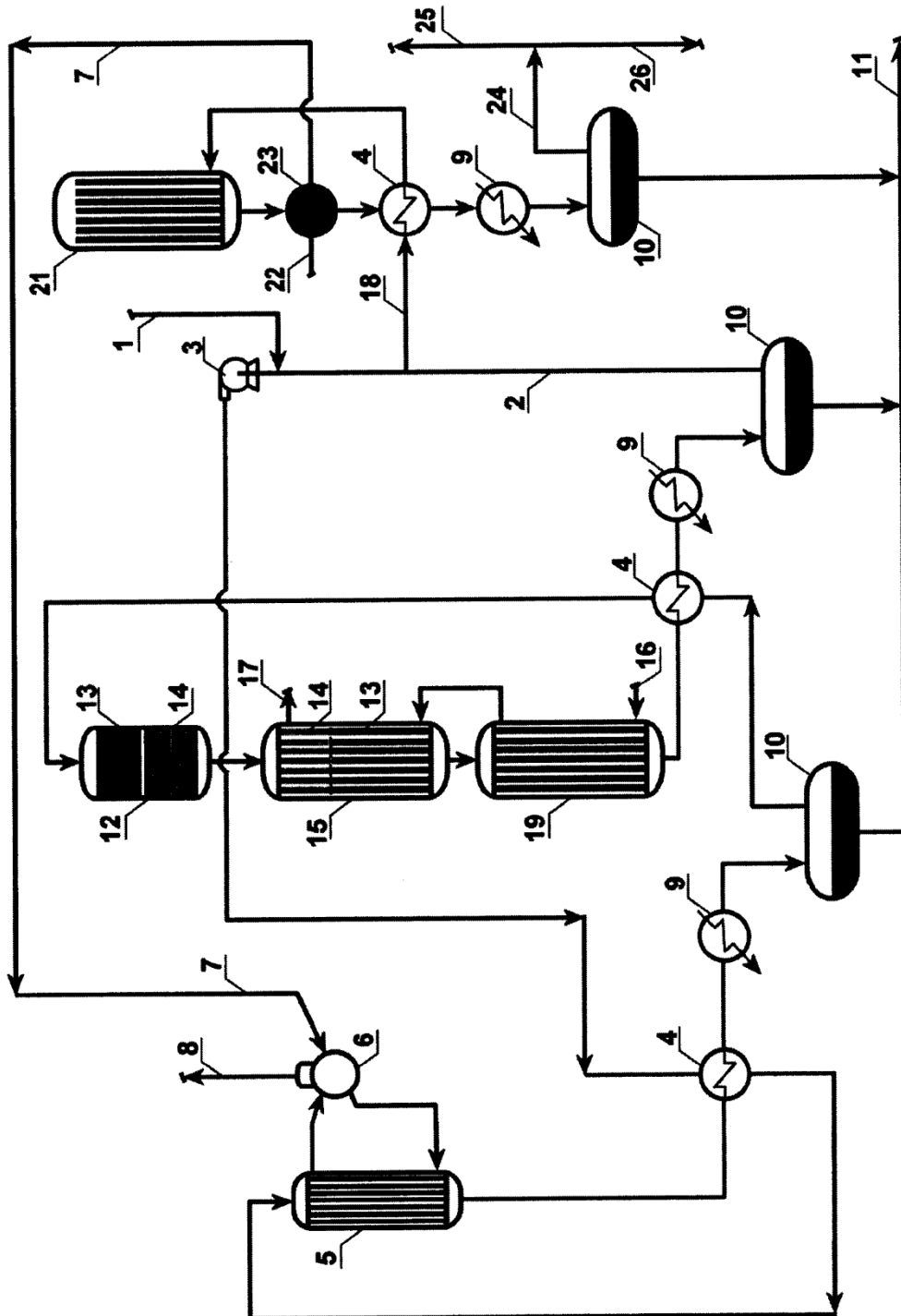


Fig. 1.