

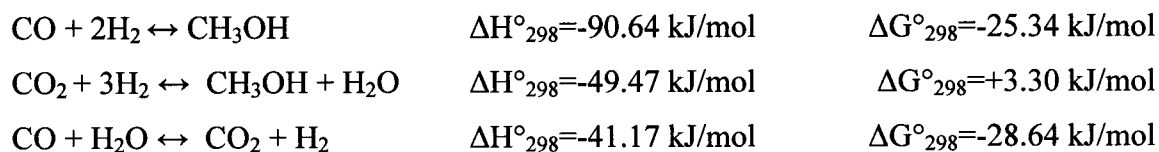
SPOSÓB SYNTEZY METANOLU

Przedmiotem wynalazku jest sposób syntezy metanolu z mieszaniny tlenków węgla i wodoru na katalizatorach miedziowych, prowadzony wieloetapowo z pośrednim wykrapianiem produktów reakcji, przy czym ciepło reakcji jest całkowicie wykorzystywane do produkcji pary energetycznej i grzewczej oraz ewentualnie do podgrzewania wody kotłowej.

Surowcami w wytwórniach metanolu są głównie: gaz ziemny, w mniejszym zakresie produkty odpadowe z przeróbki ropy oraz produkty zgazowania węgla. Nie są znane przemysłowe technologie bezpośredniej syntezy metanolu z wymienionych surowców, konieczna jest zatem ich wstępna konwersja do gazu syntezowego, z którego możliwe jest otrzymanie metanolu w katalitycznym procesie syntezy.

Proces syntezy metanolu prowadzony jest pod ciśnieniem 4÷13 MPa w obecności katalizatorów miedziowych. Skład gazu syntezowego powinien spełniać warunek $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)=2.01\div 2.1$, przy czym optymalna zawartość CO_2 mieści się w zakresie 3-5% obj. Efektywność i trwałość katalizatora miedziowego uwarunkowana jest czystością gazu syntezowego, który nie może zawierać trucizn takich jak związki siarki i związki chloru. Korzystne jest niskie stężenie inertów.

Synteza metanolu jest procesem odwracalnym i towarzyszy mu wydzielanie ciepła. Na katalizatorze miedziowym zachodzą następujące reakcje:



Dodatni efekt cieplny procesu i związany z tym wzrost temperatury w złożu katalitycznym niekorzystnie przesuną równowagę, co prowadzi do zmniejszenia stopnia przemiany reagentów do metanolu. Obniżenie temperatury wylotowej z reaktorów i maksy-

malne wykorzystanie ciepła reakcji to główne kierunki doskonalenia procesu syntezy metanolu.

Znane ze stanu techniki rozwiązania technologiczne procesu syntezy metanolu są podobne. Różnice między nimi dotyczą przede wszystkim konfiguracji węzła syntezy, konstrukcji reaktorów oraz sposobu odbioru i wykorzystania ciepła reakcji. Stopień przemiany tlenków węgla w mieszaninie reakcyjnej (mieszanina gazu syntezowego i obiegowego) jest stosunkowo niski i zwykle nie przekracza 15%.

Sposoby otrzymywania metanolu są przedmiotem wielu patentów i obejmują rozwiązania odpowiednie dla różnej skali produkcji i zróżnicowanych surowców. Patent US. Pat. 7,144,923 dotyczy rozwiązania węzła syntezy metanolu, w którym podgrzany gaz reakcyjny wchodzi do szeregu reaktorów adiabatycznych z chłodzeniem reagentów pomiędzy reaktorami, po czym kierowany jest do reaktora ze złożem katalizatora, w którym ciepło reakcji jest odbierane przez gaz reakcyjny przed wejściem do reaktorów adiabatycznych.

W patencie US. Pat.5,631,302 zastrzega się rozwiązanie węzła syntezy metanolu składającego się z dwóch reaktorów w układzie szeregowym, przy czym pierwszy z nich jest reaktorem adiabatycznym, a drugi reaktorem rurowym, w którym ciepło reakcji odbierane jest przeponowo przez strumień wody lub wrzącej wody przepływającej w przestrzeni międzyrurowej.

Rozwiązanie przedstawione w patencie U.S. 5,827,901 dotyczy sposobu wytwarzania metanolu z gazu syntezowego w szeregowym układzie dwóch reaktorów rurowych. W pierwszym reaktorze katalizator umieszczony jest wewnątrz rur, pomiędzy którymi przepływa woda, która odbierając ciepło reakcji wytwarza parę wysokociśnieniową. Następnie, mieszanina reakcyjna kierowana jest do kolejnego reaktora rurowego, w którym ciepło reakcji odbierane jest przeponowo przez mieszaninę gazu syntezowego i obiegowego.

Inny wariant otrzymywania metanolu z gazu syntezowego zastrzega się w zgłoszeniu patentowym US 2011/0178187 A1. Proces syntezy prowadzony jest w szeregowym układzie reaktorów, 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.

Interesujące rozwiązanie węzła syntezy metanolu przedstawiono w patencie EP 0326 718 B1. Jego istotą jest zastosowanie szeregowego układu adiabatycznych reaktorów z katalizatorem w złożu stałym (strefa reakcji), pomiędzy którymi znajdują się adsorbery z

selektywnymi względem metanolu sorbentami (strefa sorpcji). Taki sposób prowadzenia procesu pozwala na zwiększenie stopnia przemiany gazu syntezowego do metanolu poprzez częściowe usunięcie produktów z układu reakcyjnego.

Według zgłoszenia US 2007/0043126 A1 synteza metanolu prowadzona jest w połączonych szeregowo reaktorach, 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 odbierane przeponowo pozwala na wyprodukowanie pary oraz co najmniej jeden z reaktorów jest chłodzony wodą, a ciepło reakcji odbierane przeponowo wykorzystywane jest do podgrzewu wody procesowej.

Odmienny sposób syntezy metanolu zastrzeżono w patentach U.S. 5,262,443 oraz EP 0448019. Polega on na otrzymywaniu metanolu z gazu syntezowego na katalizatorze miedziowym, przy czym warunki tego procesu są tak dobrane, by przekroczony został punkt rosy, a metanol częściowo wykroplił się na złożu katalizatora. W efekcie osiąga się korzystne przesunięcie równowagi i zwiększenie stopnia przemiany tlenków węgla do metanolu.

Możliwości wykorzystania ciepła reakcji syntezy metanolu zależą od sposobu wytwarzania gazu syntezowego, a szczególnie ciśnienia i całkowitego stosunku H_2O/C , który może mieścić się w zakresie 0.4-2.2. Na ogół stosunek ten wynosi 1.5-1.8, zarówno w procesie kombinowanym (parowy reforming rurowy połączony z dopalaniem tlenem), jak i w procesie półspalania gazu ziemnego z tlenem i parą wodną. Zawartość pary wodnej w gazie syntezowym otrzymywanym wymienionymi metodami jest wystarczająca, by wykorzystać ciepło jej kondensacji na pokrycie zapotrzebowania na ciepło w instalacji destylacji metanolu oraz na wstępną saturację gazu ziemnego i podgrzew wody kotłowej. Ciepło syntezy metanolu może być wówczas dobrze wykorzystane do produkcji pary technologicznej i energetycznej. Produkcja pary energetycznej warunkuje wysoką sprawność energetyczną instalacji syntezy metanolu.

Ekonomikę wytwarzania gazu syntezowego metodą półspalania można poprawić na drodze obniżenia stosunku H_2O/C do 0.6-0.9, a nawet do 0.4. Wówczas, zawartość pary wodnej w otrzymywanym gazie syntezowym jest niska i istnieje deficyt ciepła potrzebnego do destylacji metanolu. Stwarza to możliwości nowych rozwiązań w instalacji syntezy metanolu.

Celem wynalazku jest zachowanie wysokiej sprawności energetycznej procesu syntezy metanolu, z pośrednim wykraplaniem produktów i niską cyrkulacją gazu obiegowego

poprzez zwiększenie ciśnienia w instalacji destylacji metanolu w wytwórniach gazu syntezowego pracujących przy całkowitym stosunku H_2O/C w przedziale 0.4-1.

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, według wynalazku charakteryzuje się tym, że w drugim etapie proces przebiega w reaktorach usytuowanych szeregowo, przy czym w pierwszej kolejności w reaktorze adiabatycznym, a następnie w dwóch reaktorach rurowych chłodzonych wrzącą wodą i ewentualnie w trzecim etapie, w którym proces prowadzony jest w reaktorze autotermicznym ze złożem katalizatora chłodzonym gazem, opuszczającym zamknięty obieg syntezy, przy czym proces syntezy metanolu prowadzona jest pod ciśnieniem od 4 do 8 MPa.

W drugim etapie w pierwszym reaktorze rurowym chłodzonym wrzącą wodą ciepło reakcji wykorzystywane jest do produkcji pary o ciśnieniu powyżej 3 MPa, a w kolejnym reaktorze rurowym chłodzonym wrzącą wodą ciepło reakcji wykorzystywane jest do produkcji pary o ciśnieniu nie niższym niż 1 MPa

Synteza metanolu prowadzona jest korzystnie przy ciśnieniu różniącym się od ciśnienia wytwarzania gazu syntezowego o nie więcej niż 0.5 MPa.

Korzystnie reaktor adiabatyczny w drugim etapie syntezy jest dwuzłozowy, przy czym w górnym złożu znajduje się katalizator miedziowy dostosowany szczególnie do pracy w temperaturach poniżej $260^{\circ}C$, natomiast w dolnym złożu znajduje się katalizator miedziowy dostosowany szczególnie do pracy w temperaturach powyżej $260^{\circ}C$.

Korzystnie w reaktorze adiabatycznym w drugim etapie syntezy przepływ gazu przez złoża katalizatorów jest radialny.

W sposobie według wynalazku w reaktorach rurowych chłodzonych wrzącą wodą i/lub w reaktorze autotermicznym, katalizator umieszczony jest w rurach o średnicy wewnętrznej od 20 do 80 mm, przy czym w pierwszym reaktorze rurowym umieszczone są dwa rodzaje katalizatorów, zaś w drugim reaktorze rurowym i/lub reaktorze autotermicznym umieszczony jest jeden rodzaj katalizatora. W dolnej części rur pierwszego reaktora rurowego umieszczono katalizator miedziowy dostosowany szczególnie do pracy w temperaturach poniżej $260^{\circ}C$, zaś w górnej jego części katalizator miedziowy dostosowany szczególnie do pracy w temperaturach powyżej $260^{\circ}C$ oraz w rurach w drugim reaktorze rurowym i/lub reaktorze autotermicznym umieszczony jest katalizator miedziowy dostosowanym szczególnie do pracy w temperaturach poniżej $260^{\circ}C$.

Korzystnie w drugim reaktorze rurowym chłodzonym wrzącą wodą, katalizator miedziowy dostosowany szczególnie do pracy w temperaturach poniżej 260°C umieszczony jest w górnej wlotowej części stanowiącej od 20 do 40% złoża.

Natomiast gazy odprowadzane z węzła syntezy są zawracane w części do technologicznego gazu ziemnego, a w części do gazu opałowego w takiej ilości, by stężenie azotu i argonu w gazie obiegowym nie przekraczało 5% obj.

Sposób według wynalazku eliminuje wady znanych sposobów syntezy metanolu z gazu syntezowego wytwarzanego przy niskim stosunku H_2O/C w instalacjach półspalania gazu ziemnego i dodatkowo pozwala na zmniejszenie niezbędnej ilości katalizatora, ze względu na zbliżony do optymalnego profil temperatury w reaktorach. Ułatwia to budowę dużych jednostek syntezy o wydajności nawet 10000 ton metanolu na dobę. Pozwala także zmniejszyć nakłady inwestycyjne na instalację destylacji metanolu ma drodze podwyższenia ciśnienia procesu i wykorzystanie pary produkowanej w instalacji syntezy o ciśnieniu powyżej 1 MPa.

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

Realizację procesu według wynalazku ilustruje przykład wykonania.

Przykład 1.

Gaz syntezowy 1 o składzie (% obj.) H_2 : 66.9, CO: 19.9, CO_2 : 8.9, CH_4 : 3.8, N_2 : 0.5 zmieszany z gazem obiegowym 2 w stosunku 1:2 tworzy gaz reakcyjny, który jest sprężany do ciśnienia 6MPa i za pomocą kompresora 3 podawany jest przez wymiennik ciepła 4, gdzie podgrzewa się temperatury 245°C, do dwuzłożowego reaktora adiabatycznego 5. W górnym złożu reaktora umieszczony jest katalizator miedziowy 6, dostosowany szczególnie do pracy w temperaturze poniżej 260°C, a w dolnym złożu umieszczony jest katalizator miedziowy 7, dostosowany szczególnie do pracy powyżej 260°C. Gaz o temperaturze 265°C opuszczający reaktor 5 kierowany jest do reaktora-kotła 8, w którym ciepło reakcji wykorzystywane jest do produkcji pary energetycznej o ciśnieniu 4 MPa. W górnej części rur umieszczony jest katalizator miedziowy 7, dostosowany szczególnie do pracy powyżej 260°C, natomiast w dolnej ich części umieszczony jest katalizator miedziowy 6, dostosowany szczególnie do pracy poniżej 260°C. Reaktor-kocioł 8 jest połączony ze zbiornikiem 9 zasilanym wodą rurociągiem 10, a para odprowadzana jest rurociągiem 11. Gaz o temperaturze 300°C opuszczający reaktor-kocioł 8 jest schładzany w wymienniku 4 i chłodnicy 12 do temperatury 42°C. Wykroplone produkty reakcji z separatora 13 odprowadzane są rurociągiem 14. Gaz z separatora 13 po podgrzaniu w wymienniku 4, kiero-

wany jest do dwuzłozowego reaktora adiabatyicznego 5. Następnie strumień o temperaturze 265°C opuszczający reaktor adiabatyiczny kierowany jest do reaktora-kotła 8 połączonego ze zbiornikiem 9. Gaz o temperaturze 300°C opuszczający reaktor 8 wchodzi do reaktora-kotła 15, w którym ciepło reakcji wykorzystywane jest do produkcji pary energetycznej o ciśnieniu 1 MPa. Reaktor 15 połączony jest ze zbiornikiem 16, do którego rurociągiem 17 doprowadzana jest woda kotłowa, a para odprowadzana jest rurociągiem 18. W rurach reaktora 15 znajduje się katalizator miedziowy 6, dostosowany szczególnie do pracy w temperaturach poniżej 260°C. Gaz opuszczający reaktor 15 jest schładzany w wymienniku ciepła 4 i chłodnicy 12 do temperatury 42°C. Wykroplone produkty reakcji odprowadzane są z separatora 13 rurociągiem 14.

Część gazu obiegowego 19 przepływając przez wymiennik 4 podgrzewa się do temperatury 230°C i 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 12. Wykroplone produkty reakcji z separatora 13 odprowadzane są rurociągiem 14, 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 reaktorach 5 i 8, wytwarzanych jest 43.4% metanolu, w drugim etapie, w reaktorach 5, 8 i 15 wytwarzane jest 54.2% metanolu, a w reaktorze autotermicznym 2,4% metanolu.

Instytut Nawozów Sztucznych
Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13A
24-110 Puławy
NIP 716-000-20-98

D Y R E K T O R


Dr. Cezary Możejki prof. nadzw.