

Изобретение относится к усовершенствованному способу синтеза метанола, который широко используется в основном органическом синтезе, а также в качестве высокооктановых добавок к топливам.

Известен способ получения метанола в адиабатическом реакторе шахтного типа под давлением 50-90 атм на медьсодержащем катализаторе при температуре 210-270°C (1,2) [1]. Свежий газ смешивают с циркуляционным газом и подают на всас компрессора циркуляционного, где газ дожимают до давления синтеза. Реакционный газ делят на два потока. Один из потоков подогревают до температуры начала реакции и подают на вход реактора синтеза метанола, а второй поток, с целью регулирования и поддержания оптимальной температуры, вводят в виде холодных байпасов между слоями, на которые разделен весь объем катализатора. Тепло прореагировавшего газа, выходящего из реактора синтеза метанола используют для подогрева питательной воды котлов утилизаторов и подогрева газа, поступающего в реактор.

Недостатком описанного способа получения метанола является то, что значительная часть циркуляционного газа (до 40% и более), используемого для охлаждения в виде холодных байпасов, не участвует в реакции синтеза метанола на значительной части объема катализатора. Влияние этого фактора в адиабатическом реакторе с холодными байпасами компенсируют увеличением объема катализатора. А также часть реагирующего газа задерживается в застойных зонах, а другая часть газа проскакивает сквозь слой катализатора, что приводит к увеличению разброса времени пребывания в реакторе и, следовательно, к уменьшению производительности и к увеличению выхода побочных продуктов.

В основу изобретения поставлена задача создания такого способа получения метанола, в котором обеспечивается повышение производительности цикла синтеза метанола, уменьшение расхода циркулирующего газа, снижение температурного градиента в слое катализатора и оптимальное использование тепла реакции синтеза и за счет этого снижается себестоимость метанола, увеличивается время пробега катализатора, значительно упрощается конструкция реактора синтеза метанола.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения метанола из синтез-газа, содержащего оксиды углерода, водород и инертные компоненты, в реакторе с неподвижным слоем катализатора на основе окислов меди, цинка и хрома при повышенных давлении и температуре, согласно изобретению, взаимодействие компонентов синтез-газа осуществляют в присутствии циркулирующего по замкнутому контуру твердого мелкодисперсного теплоносителя (ТМТ) при массовом соотношении, синтез-газ:твердый теплоноситель - 1:10-60.

Процесс осуществляют на опытной установке (см. чертеж) следующим образом.

Исходную смесь синтез-газа заданного состава, сформированного смешением свежего 1 и циркуляционного 2 потоков в буферной емкости 3, нагревают в подогревателе 4 и с определенной температурой, регулируемой байпасом 5, подают в теплообменную (нижнюю) зону 6 реактора 7.

Псевдоожижая слой твердого мелкодисперсного теплоносителя, заполняющего зону 6, газ переносит частицы по подъемному стояку 8 в зону катализа 9 с неподвижным слоем катализатора. Двигаясь в виде нисходящего, спутного с газом потока через поровое пространство слоя, частицы ТМТ аккумулируют тепло реакции и выносят его за пределы зоны катализа 9. На выходе из этой зоны твердые частицы отделяют от газовой фазы в фильтре 10, после которого они плотным потоком опускаются по стояку 11 в теплообменную зону 6, где нагревают исходную смесь реагирующих газов до заданной температуры и, при необходимости, передают часть тепла реакции в теплообменнике 12. Газовый поток с продуктами реакции после фильтра 10 направляют последовательно в теплообменник 13 для утилизации тепла реакции, холодильник-конденсатор 14, сепаратор 15 и далее на всас циркуляционного компрессора 16 на смешение со свежим синтез-газом. Постоянство состава реакционной смеси на входе в реактор обеспечивают удалением некоторой части газа продувкой 17. Метанол-сырец после сепаратора 15 сливают в сборник 18.

Необходимое массовое соотношение потока синтез-газа на входе реактора 7 и твердого мелкодисперсного теплоносителя достигалось и регулировалось с помощью клапана 19, установленного на выходе из опускного стояка 11.

В качестве катализатора использовали промышленный катализатор СНМ-3М следующего состава, мас. %: CuO - 46,3; ZnO - 26,1; Cr₂O₃ - 17,6; графита - 1,5; вода - 2,5, потери при прокалке (ППП) - 6,0. Объем загруженного катализатора 1,6 л. В качестве ТМТ использовали окись алюминия с размером частиц 0,1 мм, количество загруженного ТМТ в реактор - 1,6 л.

Давление стадии синтеза метанола P=80 атм. Состав свежего синтез-газа, об. %: CO₂ - 2,09, CO - 21,65, H₂ - 66,39, CH₄ - 2,09, N₂ - 2,67.

Существенным признаком способа получения метанола является взаимодействие компонентов синтез-газа в присутствии циркулирующего по замкнутому контуру твердого мелкодисперсного теплоносителя при массовом соотношении синтез-газ:твердый теплоноситель =1:10-60. Смесь синтез-газа и твердых частиц твердого мелкодисперсного теплоносителя используется как эффективный теплоноситель. Этот прием дает возможность получить в процессе синтеза метанола новое свойство: оптимизировать температурный режим, повысить производительность цикла синтеза метанола, максимально использовать тепло реакции синтеза метанола.

Следующие примеры иллюстрируют способ.

Пример 1 (сравнительный по прототипу).

Свежий синтез-газ в количестве 1940 нл/час смешивают с циркуляционным потоком, нагревают до температуры 210°C и в количестве 13400 нл/час подают в реактор синтеза метанола с адиабатическими слоями катализатора СНМ-3М. Регулирование температуры по высоте реактора в диапазоне 210-270°C осуществляют вводом холодных байпасов. Отвод тепла реакции с соответствующим количеством образовавшегося метанола 4,5 об. % адиабатическим разогревом $\Delta t = 120^\circ \text{C}$ возможен при обеспечении кратности циркуляции:

$$i = \frac{1340}{1930} = 6,94$$

Производительность 11,5 т/м³·сутки. Результаты приведены в таблице.

Пример 2-7.

Свежий синтез-газ или в смеси с циркуляционным потоком нагревают до температуры 210-245°C, подают в реактор синтеза метанола с неподвижным слоем катализатора СНМ-3М с циркулирующим ТМТ в соотношении

массовых расходов синтез-газа и ТМТ 1:5,1:10,1:30,1:60,1:70. Давление стадии синтеза метанола 80 атм. Выделение метанола-сырца производят известным способом. Результаты приведены в таблице.

Анализ таблицы показывает, что благодаря переносу и отводу тепла реакции твердыми мелкодисперсными частицами, температурный градиент по высоте слоя уменьшается до 45-12°C. Исключается необходимость введения холодных байпасов, так как катализатор работает в оптимальном температурном режиме 240-250°C, производительность увеличивается до 13,2 т/м сутки (примеры 2, 3, 6). Из примера 4 видно, что содержание углеводородного сырья повышается во входном составе синтез-газа, что стало возможным за счет низкого температурного градиента. При этом увеличивается нагрузка по свежему газу, снижается расход газа по циркуляционному контуру. Кратность циркуляции составляет величину $i=2,5$, производительность увеличивается до 17,62 т/м сутки. Повышение массовых расходов синтез-газа и ТМТ до 1:60 и 1:70 (примеры 5, 7) позволяет вести процесс синтеза метанола на свежем газе при низких объемных скоростях с высокой степенью превращения реагирующих компонентов. При этом полностью исключается циркуляционный контур ($i=0$), производительность увеличивается до 15,45 т/м сутки.

Исходные данные процесса синтеза метанола и полученные результаты

№№	Расход свежего газа нл/час	Кол-во газа на входе в реактор нл/час	Состав газа на входе/выходе из реактора, об. %						
			CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	CH ₃ OH	H ₂ O
1	1930	13400	6.14	7.83	54.80	13.10	17.60	0.51	0
2	1980	13500	5.85	5.28	50.46	14.14	18.99	4.5	0.78
			6.54	8.36	56.13	12.16	16.29	0.51	0
3	2182	13392	6.37	4.16	52.54	13.39	17.94	4.78	0.83
			6.54	8.36	56.13	12.16	16.29	0.51	0
4	5270	13420	6.24	5.49	51.28	13.26	17.76	5.07	0.89
			10.89	14.87	65.95	3.41	4.38	0.48	0.02
5	6950	6950	11.02	11.73	60.49	3.83	4.92	6.6	1.25
			7.2	21.65	66.39	2.09	2.67	0	0
6	1843.4	13500	6.59	17.45	56.5	2.57	3.28	10.37	2.25
			6.73	6.99	54.55	13.33	17.82	0.56	0.02
7	7128	7128	6.49	4.41	50.26	14.37	19.21	4.49	0.77
			7.2	21.65	66.39	2.09	2.6	0	0
			6.58	17.40	56.4	2.58	3.29	11.48	2.27

Продолжение таблицы

№№	Объемная скорость, час ⁻¹	Объем метанола, т/м ³ сут	Т-ра на входе в реактор °C	Т-ра на входе в зону катализа °C	Т-ра на выходе из реактора, °C	Соотношение массовых расходов синтез-газа и ТМТ, кг/час:
1	9305	11.5	210	210	270	-
2	9375	12.30	129	225	255	1:10
3	9300	13.2	114	238	250	1:30
4	9320	17.62	66	232	250	1:30
5	4833	15.33	30	245	261	1:60
6	9375	11.8	146	220	265	1:5
7	4950	15.45	30	245	259	1:70

