



УКРАЇНА

(19) UA (11) 81221 (13) C2
(51) МПК (2006)
B01J 8/02
B01J 8/04
C01C 1/04 (2006.01)
C07C 29/152 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ І УСТАНОВКА ДЛЯ ГЕТЕРОГЕННОГО СИНТЕЗУ ХІМІЧНИХ СПОЛУК

1

2

(21) 2003098878

(22) 02.10.2002

(24) 25.12.2007

(86) РСТ/ЕР02/11027, 02.10.2002

(31) 01126840.6

(32) 11.11.2001

(33) ЕР

(72) ФІЛІППІ ЕРМАННО, ІТ/СН, РІЗЗІ ЕНРІКО,
ТАРОЗЗО МІРКО, ІТ/СН

(73) МЕТАНОЛ КАСАПЕ С.А.

(56) UA 77022, C, 16.10.2006

UA 75631, C, 15.10.2003

UA 74376, C, 15.12.2005

ЕР 0790226, А1, 20.08.1997

(57) 1. Спосіб гетерогенного синтезу метанолу шляхом каталітичної конверсії газоподібних реагентів у псевдоізотермічних умовах у двох послідовно розташованих зонах реакції (2) та (3), який **відрізняється тим**, що в зоні реакції (2) газоподібні реагенти пропускають через нерухому масу відповідного каталізатора, у який занурені розташовані поруч один з одним коробчасті теплообмінні елементи (21), які мають форму пластин, через які пропускають робочий текучий теплоносіє.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється тим**, що тиск у зоні реакції (2) дорівнює тиску у зоні реакції (3).

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється тим**, що газоподібні реагенти подають у зону реакції (2) після непрямого теплообміну у зоні реакції (3) з реакційною сумішшю, яку подають у зону реакції (3) з зони реакції (2).

4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється тим**, що у зону реакції (3) подають реакційну суміш з зони реакції (2) після регулювання температури на вході у зону реакції (3) в процесі непрямого теплообміну.

5. Спосіб за п. 1, який **відрізняється тим**, що у зону реакції (2) подають суміш газоподібних реагентів, яка складається з "свіжих" газоподібних реагентів і газоподібних реагентів, виділених з реакційної суміші, одержаної у зоні реакції (3).

6. Спосіб гетерогенного синтезу аміаку шляхом каталітичної конверсії газоподібних реагентів у псевдоізотермічних умовах у двох послідовно розташованих зонах реакції (2) та (3), який **відрізняється тим**, що в зоні реакції (2) газоподібні реагенти пропускають через нерухому масу відповідного каталізатора, у який занурені розташовані поруч один з одним коробчасті теплообмінні елементи (21), які мають форму пластин, через які пропускають робочий текучий теплоносіє.

7. Спосіб за п. 6, який **відрізняється тим**, що тиск у зоні реакції (2) дорівнює тиску у зоні реакції (3).

8. Спосіб за п. 6, який **відрізняється тим**, що газоподібні реагенти подають у зону реакції (2) після непрямого теплообміну у зоні реакції (3) з реакційною сумішшю, яку подають у зону реакції (3) з зони реакції (2).

9. Спосіб за п. 6, який **відрізняється тим**, що у зону реакції (3) подають реакційну суміш з зони реакції (2) після регулювання температури на вході у зону реакції (3) в процесі непрямого теплообміну.

10. Спосіб за п. 6, який **відрізняється тим**, що у зону реакції (2) подають суміш газоподібних реагентів, яка складається з "свіжих" газоподібних реагентів і газоподібних реагентів, виділених з реакційної суміші, одержаної у зоні реакції (3).

11. Установа для гетерогенного синтезу метанолу або аміаку шляхом каталітичної конверсії газоподібних реагентів, яка містить з'єднані послідовно зони реакції (2) та (3), відповідні теплообмінники (5) та (6), встановлені в зонах (2) та (3) реакції, яка **відрізняється тим**, що в зоні реакції (2) теплообмінник (5) занурений у масу каталізатора і складається з множини розташованих поруч один з одним коробчастих, пластинчастих теплообмінних елементів (21), через які проходить робочий текучий теплоносіє.

(13) C2

(11) 81221

(19) UA

Даний винахід стосується способу гетерогенного синтезу хімічних сполук, таких як метанол і аміак. Винахід стосується, зокрема, способу гетерогенного синтезу хімічних сполук, у якому використовують дві послідовно з'єднані зони реакції, у яких у так званих псевдоізотермічних умовах у шарі каталізатора відбуваються хімічні реакції, температуру яких контролюють у вузькому діапазоні значень біля попередньо заданого оптимального значення. Даний винахід стосується також установок для гетерогенного синтезу хімічних сполук таким способом.

Промислове одержання хімічних сполук, таких як метанол і аміак, потребує, як відомо, розробки способів гетерогенного синтезу з високим конверсійним виходом реагентів і створення установок великої продуктивності, що не потребують великих капіталовкладень і споживають порівняно мало енергії. Для вирішення цієї задачі був запропонований спосіб синтезу метанолу в двох послідовно з'єднаних зонах реакції, які працюють у псевдоізотермічних умовах, тобто з відведенням тепла, яке виділяється в процесі реакції, при цьому надлишок тепла, що виділяється в другій зоні реакції, відбирають з неї непрямим теплообміном з потоком свіжих газоподібних реагентів, які повертаються в першу зону реакції.

Такий спосіб синтезу метанолу описаний у [EP-A 0790226]. Для більш точного підтримання оптимального режиму роботи й одержання дешевого метанолу запропонованим у цій публікації способом у першій зоні реакції необхідно установити трубчастий теплообмінник із заповненими відповідним каталізатором трубками. Через заповнені каталізатором трубки теплообмінника пропускають газоподібні реагенти (H_2 і CO), а зовні трубки охолоджують потоком води (одержуючи при цьому водяну пару), яку використовують як робочий текучий теплоносіє. Реактор з теплообмінником подібного типу описаний, наприклад, у US 4559207.

Необхідність використання такого специфічного реактора в першій зоні реакції при двоступінчастому синтезі метанолу підтверджується також у [GB-A 2203427].

При усіх своїх безсумнівних перевагах описаний вище спосіб синтезу метанолу має й один істотний і технічно значимий недолік, який при промислового одержанні метанолу перешкоджає розвитку або знижує повноту хімічної реакції (конверсійний вихід) і обмежує продуктивність відповідної установки.

Дійсно, згадані вище реактори з пучком теплообмінних труб мають порівняно складну конструкцію і вимагають ретельного обслуговування і тому не придатні, як впливає з [EP-A 0790226], для створення установок з великим

об'ємом зони реакції, що мають високий конверсійний вихід і високу продуктивність.

Створення установок з великим об'ємом зони реакції в реакторах із трубним пучком не просто

пов'язано з дуже великими і реально нерозв'язними труднощами, але і вимагає настільки великих інвестицій, що весь процес синтезу з двоступінчастою реакцією стає економічно неефективним.

Для усунення цього недоліку в [GB-A 2203427] було запропоновано використовувати високоефективний каталізатор, який, частково підвищуючи конверсійний вихід реакторів із трубним пучком і збільшуючи їх продуктивність, має дуже високу вартість.

Таким чином, відомі в даний час способи, які мають ті чи інші вказані вище недоліки, не дозволяють знайти порівняно дешевий і технічно простий і надійний шлях створення установок, які мають високий конверсійний вихід і високу продуктивність.

В основу даного винаходу була покладена задача розробити позбавлений згаданих вище недоліків спосіб гетерогенного синтезу хімічних сполук, таких як метанол і аміак, який був би простим у здійсненні при високому конверсійному виході на хімічних установках великої продуктивності при низьких капіталовкладеннях і низькій витраті енергії.

Вказана вище задача вирішується за допомогою запропонованого у винаході способу гетерогенного синтезу хімічних сполук, таких як метанол і аміак, шляхом каталітичної конверсії відповідних газоподібних реагентів у псевдоізотермічних умовах у двох послідовно розташованих зонах реакції, який відрізняється тим, що в першій зоні реакції газоподібні реагенти пропускають через нерухому масу відповідного каталізатора, у який занурені розташовані поруч один з одним по суті коробчасті теплообмінники, які мають форму пластин, через які пропускають робочий текучий теплоносіє.

На відміну від загальноприйнятої думки було встановлено, що запропоновані рішення дозволили досить простим, надійним і дешевим шляхом істотно збільшити конверсійний вихід і продуктивність першої зони реакції в описаному вище процесі.

Запропоновані в даному винаході рішення дозволяють одержувати згадані вище хімічні сполуки у великих кількостях і з високим конверсійним виходом на великих хімічних установках, які мають високу продуктивність, досить простих у виготовленні, які споживають порівняно невелику кількість енергії і дешевих в експлуатації.

У даному винаході пропонується також хімічна установка, на якій завдяки її відповідним конструктивним і функціональним особливостям можна здійснити вказаний вище спосіб.

Інші відмінні риси і переваги запропонованого у винаході способу більш докладно розглянуті нижче на прикладі варіанта його можливого здійснення, що ілюструє, але не обмежує обсяг винаходу, з посиланням на додані креслення.

Короткий опис креслень

На доданих до опису кресленнях показано:

на фіг.1 - загальна принципова схема установки для здійснення одного з варіантів запропонованого у винаході способу і

на фіг.2 - схематичне зображення в поздовжньому розрізі одного з реакторів установки, схема якої показана на фіг.1.

Кращий варіант здійснення винаходу

На фіг.1 схематично показані основні компоненти позначеної на схемі позицією 1 установки для одержання метанолу або аміаку запропонованим у даному винаході способом.

Установка 1 містить першу зону 2 реакції і з'єднану з нею послідовно другу зону 3 реакції.

У кожній із зон 2, 3 реакції є розташований в корпусі добре відомим способом реакційний простір 4, у якому знаходиться не показана на схемі нерухома маса відповідного каталізатора.

Реакція в зонах 2, 3 реакції відбувається в псевдоізоермічних умовах, які підтримуються за допомогою теплообмінників 5 і 6, занурених у каталізатор, що знаходиться в реакційному просторі 4.

Температура реакції в реакційному просторі 4 першої зони 2 реакції контролюється непрямым теплообміном реагентів з робочим текучим теплоносієм, який протікає через теплообмінник 5 у напрямку, позначеному стрілками. При регулюванні температури екзоермічних реакцій, таких як реакції синтезу метанолу або аміаку, як робочий текучий теплоносієм, який прокачується через теплообмінник, використовують звичайно воду. Всередині теплообмінника вода, яка нагрівається в ньому, перетворюється у водяну пару або попередньо нагрівається до певної температури і потім використовується для одержання водяної пари в спеціально призначених для цієї мети парогенераторах (котлах), розташованих поза зоною реакції і на кресленні не показаних.

Температура реакції в реакційному просторі 4 другої зони 3 реакції також контролюється за рахунок непрямого теплообміну з використанням як робочого текучого теплоносія в теплообміннику 6 газоподібних реагентів, які подаються у першу зону 2 реакції. Для цього газоподібні реагенти по трубі 7 спочатку пропускають через розташований у другій зоні 3 реакції теплообмінник 6 і лише потім подають у реакційний простір 4 першої зони 2 реакції.

По трубі 7 у теплообмінник 6 подають не лише свіжі, але і газоподібні реагенти, які повертаються в зону реакції зокрема H_2 і CO при синтезі метанолу і H_2 і N_2 при синтезі аміаку.

Труба, яка позначена на схемі позицією 8 і яка з'єднує вихід реакційного простору 4 першої зони 2 реакції з входом реакційного простору 4 другої зони реакції, призначена для подачі в реакційний простір другої зони реакції отриманої в першій зоні 2 реакції реакційної суміші, яка містить метанол або аміак і газоподібні реагенти, які не вступили в реакцію.

Отриману в реакторі реакційну суміш, у якій крім метанолу або аміаку також міститься деяка кількість газоподібних реагентів, які не вступили в

реакцію, виводять з реакційного простору 4 другої зони 3 реакції по трубі 9.

У звичайної, не зображеної на кресленні частини показаної на фіг.1 установки, з'єднаної з другою зоною 3 реакції трубою 9, з отриманої реакційної суміші виділяють метанол або аміак, а газоподібні реагенти, які містяться в ній і які не вступили в реакції, повертають назад у першу зону 2 реакції по трубі 7 разом зі свіжими газоподібними реагентами.

На фіг.2 показаний теплообмінник 5, який використовується у запропонованій у винаході установці, занурений у каталізатор, що знаходиться в реакційному просторі 4, і зібраний з множини окремих розташованих поруч один з одним коробчастих, пластинчастих теплообмінних елементів, через які проходить робочий текучий теплоносієм.

Показана на фіг.2 перша зона 2 реакції являє собою докладно описаний нижче псевдоізоермічний реактор з циліндричним корпусом 10, закритим із протилежних кінців відповідно верхнім 11 і нижнім 12 днищами, всередині якого розташований зібраний з окремих пластинчастих теплообмінних елементів теплообмінник 5.

На верхньому днищі 12 реактора 2 розташований патрубок 13, через який у реактор по показаній на фіг.1 трубі 7 подаються газоподібні реагенти, і патрубки 14, 15 відповідно для підведення в теплообмінник 5 і відведення з нього робочого текучого теплоносія.

На нижньому днищі 11 розташований з'єднаний з показаною на фіг.1 трубою 8 патрубок 16, через який з реактора 2 виходить реакційна суміш, яка утворилася в ньому.

У реакційному просторі 4 всередині корпуса 10 реактора 2 знаходиться по суті відомий відкритий зверху кільцевий шар 17 каталізатора з перфорованими бічними стінками, через які в радіальному і радіально-осьовому напрямку проходять газоподібні реагенти.

Внутрішня бічна стінка шару 17 каталізатора утворює отвір 18, який зверху закритий кришкою 19 і з'єднаний трубою 20 з патрубком 16, через який з реактора виходить реакційна суміш, яка утворилася в ньому.

У реакційному просторі 4 і, зокрема, у шарі 17 каталізатора розташований закріплений звичайним способом теплообмінник 5, занурений у масу відповідного, не показаного на кресленні каталізатора.

У цьому варіанті теплообмінник 5 має по суті циліндричну форму і складається з множини розташованих поруч один з одним на одній осі концентричних (по суті радіальних) плоских, коробчастих, пластинчастих теплообмінних елементів 21, що мають форму паралелепіпеда.

Кожен такий окремо не показаний на кресленні теплообмінний елемент 21 переважно складається з двох металевих пластин, які прилягають одна до одної і з'єднані одна з одною по зовнішньому краї паянням, які утворюють розташовану між ними внутрішню порожнину 21а

(зображену пунктирними лініями), через яку проходить робочий текучий теплоносіє.

Кожен теплообмінний елемент 21 має розташовані уздовж його довгих сторін 22 розподільну трубу 23 і виконаний у вигляді труби колектор 24 для робочого текучого теплоносія. Труби 23 і 24 з'єднані з однієї сторони з внутрішньою порожниною 21а теплообмінного елемента принаймні через одне, переважно через декілька вікон або отворів (на кресленнях не показані), розташованих уздовж однієї або декількох утворюючих, а з іншої сторони впускними і випускними трубками 25 і 26 відповідно з'єднані з розташованим поза теплообмінним елементом 21 контуром, по якому проходить робочий текучий теплоносіє. Трубки 25 і 26 з'єднані з відповідними патрубками 14 і 15.

Для формування в теплообміннику 6 радіального або по суті радіального потоку робочого текучого теплоносія порожнини 21а теплообмінних елементів переважно розділені на множину більш дрібних порожнин, які не сполучаються напрямку одна з одною і утворених, наприклад, множиною зварних швів або роздільних перегородок (зображених на кресленні пунктирними лініями), які проходять перпендикулярно до розподільної труби 23 і виконаного у вигляді труби колектору 24 теплообмінного елемента 21.

Завдяки такому виконанню першої зони 2 реакції створюється можливість одержувати метанол або аміак запропонованим у винаході способом, у якому газоподібні реагенти пропускають через нерухому масу розташованого в цій зоні реакції відповідного каталізатора, у який занурено множина розташованих поруч один з одним по суті коробчастих теплообмінників, які мають форму пластин, через які проходить робочий текучий теплоносіє.

Запропоноване в даному винаході рішення являє собою досить простий, надійний, економічно вигідний і не пов'язаний з великою витратою енергії шлях для створення першої зони 2 реакції з великим за розмірами (об'ємом) реакційним простором.

Іншими словами, пластинчасті теплообмінники, занурені в масу каталізатора, не лише є ефективним засобом непрямого теплообміну, але і дозволяють оптимальним чином вибрати розміри першої зони 2 реакції й істотно підвищити її конверсійний вихід і продуктивність, а також конверсійний вихід і продуктивність всієї установки.

Даний винахід не виключає можливості внесення в розглянутий вище варіант різних змін і удосконалень, які не виходять за обсяг винаходу, який визначається наведеною нижче формулою винаходу.

Так, наприклад, в одному з переважних варіантів реакційну суміш, яку з першої зони 2 реакції по трубці 8 подають у другу зону 3 реакції, охолоджують шляхом непрямого теплообміну в теплообміннику 27 звичайного типу, зображеному на фіг.1 пунктирними лініями. Наявність такого теплообмінника не лише дозволяє

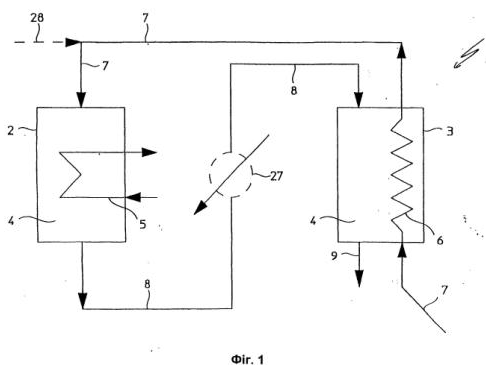
використовувати тепло, що міститься в реакційній суміші, яка відбирається з першої зони реакції, наприклад для одержання водяної пари, яку можна використовувати в інших місцях (паросилової) установки, але і регулювати температуру на вході в другу зону 3 реакції для підвищення її конверсійного виходу.

Альтернативно до розглянутого вище варіанту частину "свіжих" газоподібних реагентів і/або повторно синтезованих реагентів можна подавати безпосередньо в першу зону 2 реакції по трубці 28 в обхід другої зони 3 реакції.

Як теплообмінник 6 можна використовувати звичайний теплообмінник, наприклад теплообмінник з пучком труб або трубчастим змійовиком, однак більш переважно використовувати теплообмінник, зібраний з множини пластинчастих теплообмінних елементів описаного вище і показаного на фіг.2 типу. Використання такого теплообмінника дозволяє додатково збільшити конверсійний вихід і продуктивність усієї хімічної установки.

В іншому, не показаному на кресленнях варіанті першу і другу зони 2, 3 реакції пропонується виконати не у вигляді двох показаних на фіг.1 окремих реакторів, а у вигляді одного реактора синтезу.

Температурний режим у зонах реакції підтримують на рівні, звичайному для синтезу метанолу або аміаку. Що стосується робочого тиску, то найкращих результатів можна домогтися по суті при рівному в обох зонах 2 і 3 реакції тиску, який при синтезі метанолу повинен переважно становити від 50 до 100бар, а при синтезі аміаку - від 50 до 300, переважно від 80 до 150бар.



Фиг. 1

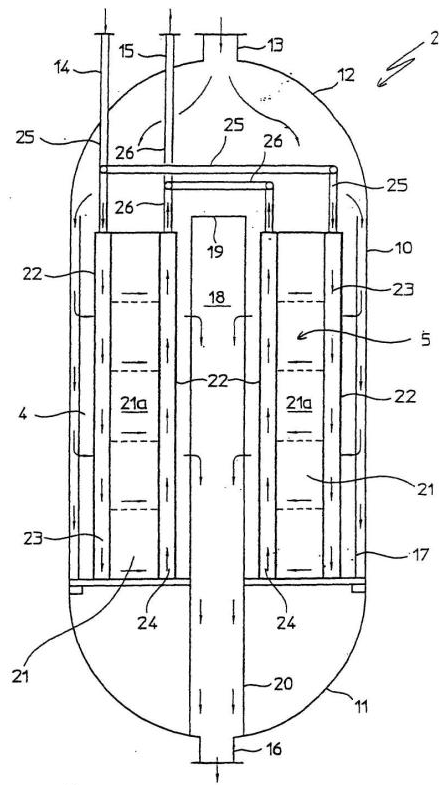


Fig. 2