



РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 135 454** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 07 C 31/04, C 01 B 3/32, B 01 D 53/00**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **98105014/25**, **30.03.1998**

(46) Опубликовано: **27.08.1999**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2099320 C1**, **1997. RU 2049086 C1**, **1995. RU 2052444 C1**, **20.01.96. SU 1465410 A1**, **1983. SU 798081 A**, **1981.**

Адрес для переписки:
127562, Москва, ул.Каргопольская 12, кв.60, Корниенко Е.В.

(71) Заявитель(и):

Сосна Михаил Хаймович

(72) Автор(ы):

**Кочубей В.А.,
Сосна М.Х.,
Горьков Т.Н.,
Кравцова Н.Г.**

(73) Патентообладатель(ли):

Сосна Михаил Хаймович

(54) ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНОГО ГАЗА С ПОЛУЧЕНИЕМ МЕТАНОЛА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химической технологии и может быть использовано на химических и нефтехимических предприятиях, производящих синтетические спирты, в частности метанол. Сущность способа состоит в том, что способ производства метанола включает парокислородную конверсию природного газа, утилизацию тепла синтез-газа, частичное удаление из него диоксида углерода, осушку, компрессию до давления 8.5 - 9.0 МПа и синтез метанола на низкотемпературном катализаторе в две ступени -

предварительную проточную и основную циркуляционную, при этом предварительную ступень синтеза ведут перед осушкой и компресией под давлением стадии парокислородной конверсии, после чего проводят основную ступень синтеза. Осушку синтез-газа осуществляют с отделением водно-метанольной фракции. Предварительный синтез осуществляют на медьсодержащем катализаторе при объемной скорости 2000 - 6500 ч⁻¹. Способ позволяет осуществить энергосберегающую технологию. 2 з.п.ф-лы.



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 135 454** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 07 C 31/04, C 01 B 3/32, B
01 D 53/00**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **98105014/25, 30.03.1998**

(46) Date of publication: **27.08.1999**

Mail address:

**127562, Moskva, ul.Kargopol'skaja 12, kv.60,
Kornienko E.V.**

(71) Applicant(s):

Sosna Mikhail Khajmovich

(72) Inventor(s):

**Kochubej V.A.,
Sosna M.Kh.,
Gor'kov T.N.,
Kravtsova N.G.**

(73) Proprietor(s):

Sosna Mikhail Khajmovich

(54) **PROCESSING OF NATURAL GAS TO PRODUCE METHANOL**

(57) Abstract:

FIELD: natural gas technology. SUBSTANCE: invention is intended for application at chemical and petrochemical enterprises producing synthetic alcohols, in particular, methanol and is distinguished by that methanol production process comprises steam-oxygen conversion of natural gas, utilization of synthesis-gas heat, partial removal of carbon dioxide from synthesis-gas, drying, compression to 8.5-9.0 MPa, and synthesis

of methanol on low- temperature catalyst in two steps: preliminary flow step and main circulation step. Preliminary synthesis step is performed before drying and compression in steam-oxygen conversion stage, followed by main synthesis step. Drying of synthesis-gas is accompanied by separation of water-methanol fraction. Preliminary synthesis is carried out on copper-containing catalyst at volume velocity 2000-6500 hr⁻¹. EFFECT: enabled energy-saving technology. 3 cl, 3 ex

Изобретение относится к области химической технологии и может быть использовано на химических и нефтехимических предприятиях, производящих синтетические спирты, в частности метанол.

Известен способ переработки природного газа с получением метанола, включающий
5 нагревание технологического природного газа до 380 - 400°C в огневом подогревателе, очистку от серы, смешение с водяным паром, паровую конверсию в трубчатой печи, парокислородную конверсию в шахтном конверторе, очистку газа от диоксида углерода, компремирование синтез-газа, синтез метанола в полочных колоннах на медьсодержащем катализаторе циркуляционным методом (Авторское свидетельство SU N 1465410, С 01 В
10 3/32, 1989).

Недостатком способа является высокая энергоемкость процесса.

Известен способ получения метанола из синтез-газа, включающий две стадии синтеза метанола при повышенной температуре и давлении, где на первой стадии синтез ведут в проточном реакторе, а на второй стадии - в реакторе с рециклом, и объемное отношение
15 $\text{CO}/(\text{H}_2 + \text{CO}_2)$ на выходе из реактора второй ступени регулируют путем добавления к газу, подаваемому на вторую стадию, дополнительного газового потока, содержащего избыток водорода или оксидов углерода.

Недостатком способа являются значительные энергозатраты и низкая эффективность использования реагирующих компонентов реакционной смеси из-за высокой растворимости
20 диоксида углерода в метаноле при его конденсации после первой стадии синтеза.

Известен способ получения метанола, включающий парокислородную конверсию углеводородного сырья в шахтном конверторе с получением конвертированного газа, утилизацию тепла полученного газа, частичное удаление двуокиси углерода из конвертированной газовой смеси до получения факториала f , определяемого как $(\text{H}_2 - \text{CO}_2)/(\text{CO}_2 + \text{CO})$, равного 2.05-2.1, осушку оставшейся влаги путем вымораживания и
25 контактированием с алюмогелем, компрессию сухого газа до давления 8.5 - 9.0 МПа и синтез метанола в полочных колоннах со ступенчатым байпасированием газа на медь-цинк-хромовом катализаторе при температуре 230-250°C циркуляционным методом (Аналог, патент РФ N 2099320, опуб. 1997).

Недостатками способа являются повышенный расход энергии из-за необходимости сжатия всего свежего синтез-газа до давления синтеза и значительный расход холода на конденсацию остаточной влаги из свежего синтез-газа перед стадией компрессии и на
30 стадии компрессии.

Заявленное изобретение направлено на устранение указанных недостатков и создание
35 экономичного способа производства метанола, включающего парокислородную конверсию природного газа с получением синтез-газа, утилизацию его тепла, частичное удаление из синтез-газа диоксида углерода, осушку, компрессию до давления 8.5-9.0 МПа и синтез метанола на низкотемпературном катализаторе, причем синтез осуществляют в две ступени - предварительную проточную под давлением стадии парокислородной конверсии
40 и циркуляционную, при этом осушку и компрессию проводят между упомянутыми стадиями.

Осушку синтез-газа перед компрессией осуществляют с отделением водно-метанольной фракции.

Кроме того, предварительный синтез осуществляют на медьсодержащем катализаторе при объемной скорости 2000-6500 ч⁻¹.

45 Способ осуществляется следующими примерами.

Пример 1. Природный газ под давлением 1.6 МПа в количестве 8380 нм³/ч подвергают процессу парокислородной конверсии с получением 51200 нм³/час влажного конвертированного газа, после утилизации его тепла и отделения из него влаги из синтез-газа при температуре 40°C частично удаляют диоксид углерода, получая при этом
50 25725 нм³/ч синтез-газа следующего состава, об. %: CO 15.89, CO₂ 11.55, H₂ 69.16, H₂O 0.43, CH₄ 1.48, Ar 0.62, N₂ 0.87, с факториалом 2,1. Полученный синтез-газ разделяют на два потока, больший из которых, пройдя рекуперативный теплообменник, нагревается до 233°C теплом реакционной смеси после стадии предкатализа синтеза и поступает в

проточный реактор, загруженный в два слоя низкотемпературным медьсодержащим катализатором синтеза метанола в объеме 8 м³. В первом слое происходит реакция синтеза с одновременным повышением температуры до 269°C. Реакционная смесь после первого слоя смешивается со вторым, меньшим потоком реакционной смеси так, чтобы температура на входе во второй слой понизилась до 226°C. На выходе из второго слоя катализатора температура реакционной смеси повышается до 257°C и имеет следующий состав, об. %: CO 14.728, CO₂ 11.764, H₂ 67.596, H₂O 0.718, CH₃OH 2.099. Объемная скорость синтеза метанола в реакторе предкатализа составляет 3200 ч⁻¹. Реакционная смесь охлаждается до 5°C, при этом из нее выделяется водно-метанольная смесь в количестве 709 кг/ч с 90% содержанием метанола и происходит осушка газа, и далее 24000 нм³/ч сухого синтез-газа сжимают компрессором синтез-газа до давления 9.0 МПа и делят на 4 равных потока по числу контуров синтеза, после чего смешивают с потоком газа после циркуляционного компрессора и подают на вторую стадию синтеза, в колонну полочного типа с объемом катализатора 3.8 м³. На катализаторе синтеза метанола, размещенном на пяти полках, происходит синтез метанола так, что после колонны синтеза газ имеет следующий состав, об. %: CO 2.24, CO₂ 4.43, H₂ 57.15, H₂O 1.62, CH₃OH 4.03. Температура на выходе из последней полки составляет 263°C. После охлаждения во встроенном теплообменнике реакционная смесь поступает в конденсатор, где охлаждается за счет оборотной воды с одновременной конденсацией водно-метанольной смеси. Полученный метанол-сырец содержит 20.05% воды, производительность колонны синтеза по метанолу-сырцу составляет 2.816 т/ч. После сепарации водно-метанольной смеси циркуляционный газ делится на два потока, больший из которых поступает на всас циркуляционного компрессора, а меньший поток в виде продувочных газов выводится из цикла синтеза. Общая производительность установки по метанолу-сырцу 11.97 т/ч с концентрацией метанола 80,53%.

Пример 2. Природный газ под давлением 1.6 МПа в количестве 8272 нм³/ч подвергают процессу парокислородной конверсии с получением 50557 нм³/час влажного конвертированного газа, после утилизации его тепла и отделения из него влаги из синтез-газа при температуре 40°C частично удаляют диоксид углерода, получая при этом 25403 нм³/ч синтез-газа следующего состава, об. %: CO 15.89, CO₂ 11.55, H₂ 69.16, H₂O 0.43, CH₄ 1.48, Ar 0.62, N₂ 0.87, с факториалом, равным 2,1. Полученный синтез-газ разделяют на два потока, больший из которых, пройдя рекуперативный теплообменник, нагревается до 248°C теплом реакционной смеси после стадии предкатализа синтеза и поступает в проточный реактор, загруженный в два слоя низкотемпературным медьсодержащим катализатором синтеза метанола в объеме 4 м³. В первом слое происходит реакция синтеза с одновременным повышением температуры до 275°C. Реакционная смесь после первого слоя смешивается со вторым, меньшим потоком реакционной смеси так, чтобы температура на входе во второй слой понизилась до 238°C. На выходе из второго слоя катализатора температура реакционной смеси повышается до 262°C и имеет следующий состав, об. %: CO 15.081, CO₂ 11.616, H₂ 67.829, H₂O 0.759, CH₃OH 1.647. Объемная скорость синтеза метанола в реакторе предкатализа составляет 6350 ч⁻¹. Реакционная смесь охлаждается до 5°C, при этом из нее выделяется водно-метанольная смесь в количестве 556 кг/ч с 86.88% содержанием метанола и происходит осушка газа, и далее 24000 нм³/ч сухого синтез-газа сжимают компрессором синтез-газа до давления 9.0 МПа и делят на 4 равных потока по числу контуров синтеза, после чего смешивают с потоком газа после циркуляционного компрессора и подают на вторую стадию синтеза, в колонну полочного типа с объемом катализатора 3.8 м³. На катализаторе синтеза метанола, размещенном на пяти полках, происходит синтез метанола так, что после колонны синтеза газ имеет следующий состав, об. %: CO 2.248, CO₂ 4.42, H₂ 56.99, H₂O 1.59, CH₃OH 4.05. Температура на выходе из последней полки составляет 263.7°C. После охлаждения во встроенном теплообменнике реакционная смесь

поступает в конденсатор, где охлаждается за счет оборотной воды с одновременной конденсацией водно-метанольной смеси. Полученный метанол-сырец содержит 19.73% воды, производительность колонны синтеза по метанолу-сырцу составляет 2.817 т/ч.

После сепарации водно-метанольной смеси циркуляционный газ делится на два потока, 5
большой из которых поступает на всас циркуляционного компрессора, а меньший поток в виде продувочных газов выводится из цикла синтеза. Общая производительность установки по метанолу-сырцу 11.82 т/ч с концентрацией метанола 80,57%.

Пример 3. Природный газ под давлением 1.6 МПа в количестве 8448 нм³/ч подвергают процессу парокислородной конверсии с получением 51632 нм³/ч влажного 10
конвертированного газа, после утилизации его тепла и отделения из него влаги из синтез-газа при температуре 40°C частично удаляют диоксид углерода, получая при этом 25943 нм³/ч синтез-газа следующего состава, об. %: CO 15.89, CO₂ 11.55, H₂ 69.16, H₂O 0.43, CH₄ 1.48, Ar 0.62, N₂ 0.87, с факториалом 2,1. Полученный синтез-газ разделяют на 15
два потока, большой из которых, пройдя рекуперативный теплообменник, нагревается до температуры 224°C теплом реакционной смеси после стадии предкатализа синтеза и поступает в проточный реактор, загруженный в два слоя низкотемпературным медьсодержащим катализатором синтеза метанола в объеме 12 м³. В первом слое происходит реакция синтеза с одновременным повышением температуры до 266°C. 20
Реакционная смесь после первого слоя смешивается со вторым, меньшим потоком реакционной смеси так, чтобы температура на входе во второй слой понизилась до 219°C. На выходе из второго слоя катализатора температура реакционной смеси повышается до 254°C и имеет следующий состав, об. %: CO 14.514, CO₂ 11.852, H₂ 67.442, H₂O 0.699, CH₃OH 2.382. Объемная скорость синтеза метанола в реакторе предкатализа составляет 25
2162 ч⁻¹. Реакционная смесь охлаждается до 5°C, при этом из нее выделяется водно-метанольная смесь в количестве 808 кг/час с 91.31% содержанием метанола и происходит осушка газа, и далее 24000 нм³/ч сухого синтез-газа сжимают компрессором синтез-газа до давления 9.0 МПа и делят на 4 равных потока по числу контуров синтеза, после чего смешивают с потоком газа после циркуляционного компрессора и подают на вторую стадию 30
синтеза, в колонну полочного типа с объемом катализатора 3.8 м³. На катализаторе синтеза метанола, размещенном на пяти полках, происходит синтез метанола так, что после колонны синтеза газ имеет следующий состав, об. %: CO 2.248, CO₂ 4.42, H₂ 56.99, H₂O 1.59, CH₃OH 4.05. Температура на выходе из последней полки составляет 262.8°C. После охлаждения во встроенном теплообменнике реакционная смесь 35
поступает в конденсатор, где охлаждается за счет оборотной воды с одновременной конденсацией водно-метанольной смеси. Полученный метанол-сырец содержит 20.25% воды, производительность колонны синтеза по метанолу-сырцу составляет 2.815 т/ч. После сепарации водно-метанольной смеси циркуляционный газ делится на два потока, 40
большой из которых поступает на всас циркуляционного компрессора, а меньший поток в виде продувочных газов выводится из цикла синтеза. Общая производительность установки по метанолу-сырцу 12.068 т/ч с концентрацией метанола 80,53%. Как видно из примеров, в предлагаемом способе производства метанола по сравнению с прототипом на 0.9-1.2% уменьшается расход энергии на сжатие синтез-газа до давления синтеза. Кроме того, увеличивается эффективность использования реагирующих компонентов 45
реакционной смеси в метаноле при его конденсации после первой стадии синтеза и улучшается качество метанола-сырца.

Формула изобретения

1. Способ переработки природного газа с получением метанола, включающий 50
парокислородную конверсию природного газа с получением синтез-газа, утилизацию его тепла, частичное удаление из синтез-газа диоксида углерода, осушку, компрессию до давления 8,5 - 9,0 МПа и синтез метанола на низкотемпературном катализаторе, отличающийся тем, что синтез осуществляют в две ступени - предварительную проточную

под давлением стадии парокислородной конверсии и основную циркуляционную, при этом осушку и компрессию осуществляют между упомянутыми стадиями.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что осушку синтез-газа осуществляют с отделением водно-метанольной фракции.

5 3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что предварительный синтез осуществляют на медьсодержащем катализаторе при объемной скорости 2000 - 6500 ч⁻¹.

10

15

20

25

30

35

40

45

50