

Метанольная технология Топсе для установок на основе угля

RESEARCH | TECHNOLOGY | CATALYSTS



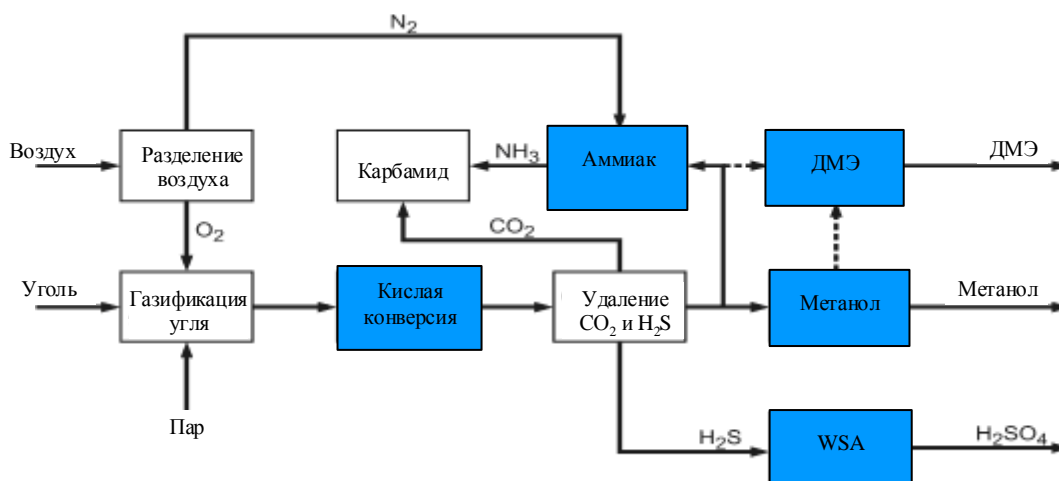


Рис. 1

Введение

Вследствие высоких цен на природный газ и нефть повышается значение широко-распространенного угля в качестве исходного материала для химических производств. Первый шаг от угля к химическим реагентам (и жидким топливам) – это производство метанола, одного из важнейших крупнотоннажных продуктов, распространенного в настоящее время, как никогда ранее.

Для использования экономии масштаба установки, основанные на газификации, часто строятся в виде больших комплексов, производящих несколько товарных продуктов (Рис. 1). Топсе является одной из немногих компаний, способных предложить для таких комплексов несколько технологий (показано на схеме серым цветом).

Данная статья описывает метанольную технологию Топсе и ее адаптацию к особым требованиям при использовании газификации угля.

Опыт Топсе в качестве Лицензиара метанольной технологии:

- Более 30 загрузок катализатора синтеза метанола МК-101/МК-121 в работе в настоящее время
- 21 полных метанольных установок, 9 из которых основаны на газификации угля
- 11 отделений ректификации метанола
- 6 установок совмещенного производства аммиака и метанола
- 7 реконструкций квенч-реакторов CMD

Положение Топсе на современном рынке основано на собственных разработках, осуществляемых при тесном сотрудничестве Научно-Исследовательского, Катализаторного и Технологического отделов. Результатом этой работы явился уникальный катализатор синтеза метанола МК-121, характеризующийся высокой активностью и длительным сроком службы.

Выдающиеся свойства МК-121 привели к интересным особенностям цикла синтеза метанола Топсе: низким расходным коэффициентам и компактной конкурентоспособной конструкции реактора.

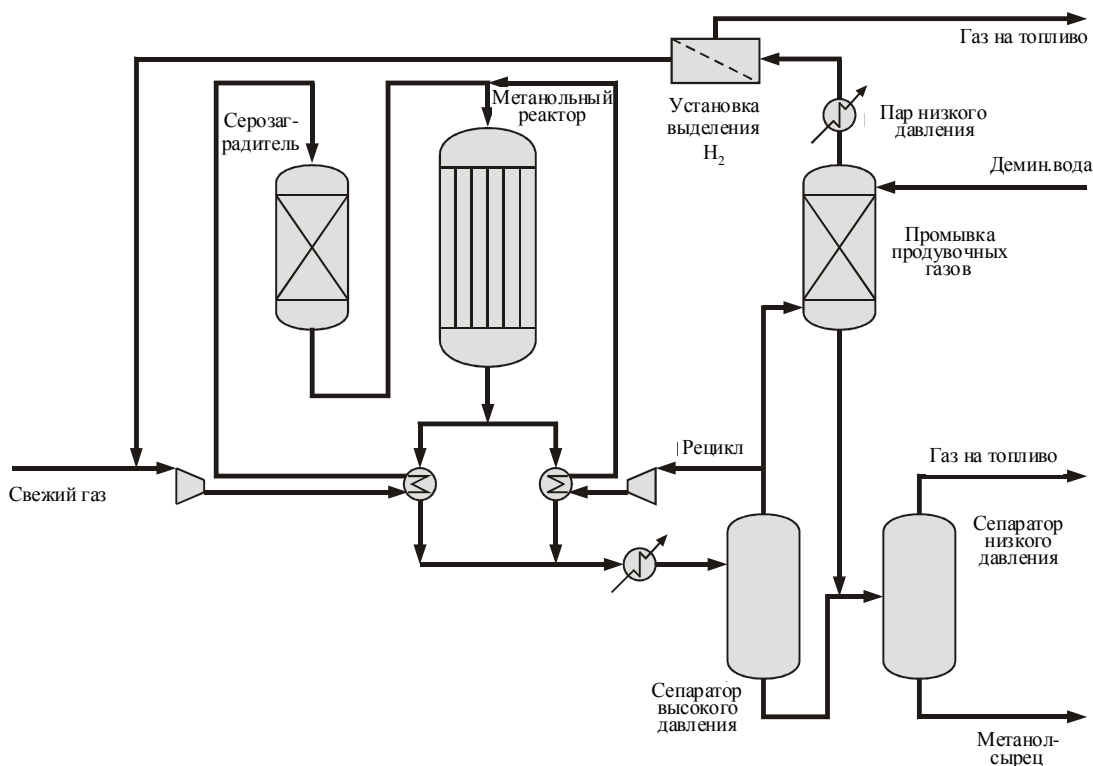


Рис. 2 – Цикл синтеза метанола

Схема технологического процесса

Синтез-газ, обогащенный H_2 -CO, поступающий из отделения очистки от кислых газов, почти не содержит серы, общее содержание серы в сырье для синтеза метанола составляет менее 0,1 объем. ppm (100 объем. ppb). Однако, даже содержание серы в 100 объем. ppb оказывает влияние на срок службы катализатора синтеза метанола. Поэтому рекомендуется устанавливать серозаградитель перед метанольным реактором. Серозаградитель проектируется для снижения концентрации серы в свежем газе до нескольких ppb посредством поглощения серы промотированным оксидом цинка типа HTZ-4.

После прохождения серозаградителя свежий газ смешивается с подогретым циркуляционным газом, и полученная смесь подается в метанольный реактор, в котором водород и оксид углерода реагируют с образованием метанола (Рис. 2).

В проекте цикла синтеза метанола важно учитывать следующее:

- **Свойства катализатора**
Катализатор должен обладать высокой активностью, стабильностью, высокой селективностью по метанолу, высокой механической прочностью в широкой области рабочих температур.
- **Утилизация тепла и регулирование температуры**
Необходимо утилизировать тепло реакции при максимально возможной температуре, например, с производством пара высокого давления. Схема утилизации тепла должна обеспечивать простое и надежное регулирование температуры на катализаторной полке.
- **Капиталозатраты**
Низкие капиталозатраты достигаются при низкой кратности циркуляции – низкий расход газа позволяет уменьшить размеры оборудования. Для больших установок для достижения экономии масштаба может быть организована эксплуатация в одну линию.
- **Потребление энергии для компрессии циркуляционного газа**
Низкое потребление энергии достигается при низкой кратности циркуляции (высокой степени конверсии за проход) и низком перепаде давления в реакторах и прочем оборудовании.
- **Гибкость по отношению к рабочим условиям**
Свежий газ должен эффективно использоваться в течение всего времени эксплуатации. Проект цикла синтеза должен допускать регулирование рабочих условий для компенсации снижения активности катализатора, а также при изменении расхода и состава свежего газа.

Конструкция реактора

Проект цикла синтеза метанола Топсе основан на использовании реакторов-кипятильников, т.е. трубчатых реакторов с катализатором, загруженным в трубы, погруженные в кипящую воду, находящуюся в межтрубном пространстве. Кипящая вода эффективно отводит тепло, выделяющееся в реакции синтеза метанола, и таким образом обеспечивает почти изотермические условия, в области температур, соответствующей максимальной скорости реакции. Это не только обеспечивает высокую степень конверсии за проход и, соответственно, высокую степень использования катализатора и низкую кратность циркуляции, но также способствует низкой степени образования побочных продуктов.

По мере снижения активности катализатора во времени повышается рабочее давление и температура, что обеспечивает постоянную высокую эффективность цикла синтеза.

В качестве альтернативы реактору-кипятильнику можно использовать сочетание адиабатического и трубчатого реакторов. Первая адиабатическая катализаторная полка расположена над трубным пучком, но в том же корпусе. Для заданной производительности такая конструкция позволяет уменьшить диаметр реактора по сравнению с трубчатым реактором в чистом виде. Это может быть особенно важно для больших установок, когда возникают транспортные ограничения на размеры реактора.

Катализатор

Катализатор синтеза метанола Топсе **МК-121** соответствует требованиям современной метанольной установки в отношении высокой и активности, неизменной в течение длительного срока службы, высокой селективности и эксплуатационной гибкости.

Катализатор МК-121 демонстрирует:

- Повышенный срок службы катализатора
- Повышенную степень конверсии и углеродной эффективности в течение срока службы
- Снижение образования побочных продуктов в метаноле-сырце
- Эксплуатационную гибкость для использования синтез-газа различного состава

Конечно, при проектировании реакторов синтеза метанола необходимы глубокие знания кинетики реакции. Вместе с тем также важно обладать знаниями о процессах образования побочных продуктов, так как это необходимо для выбора оптимальной схемы отделения ректификации. В общем случае можно утверждать, что следующие условия приводят к снижению селективности катализатора синтеза метанола:

- Высокое давление
- Высокие температуры
- Повышенные соотношения CO/H_2
- Повышенные соотношения CO/CO_2
- Пониженные объемные скорости.

Так как синтез-газ, полученный из угля, имеет более высокие соотношения CO/H_2 и CO/CO_2 , очевидно, что производство метанола из угля или тяжелых нефтяных фракций частичным окислением предъявляет более высокие требования к селективности по сравнению с производством на основе природного газа.

Катализатор МК-121 эксплуатируется на промышленных установках в различных условиях. Были получены прекрасные показатели для крупнотоннажных установок на основе природного газа, а также для установок на основе альтернативного сырья, такого как уголь.

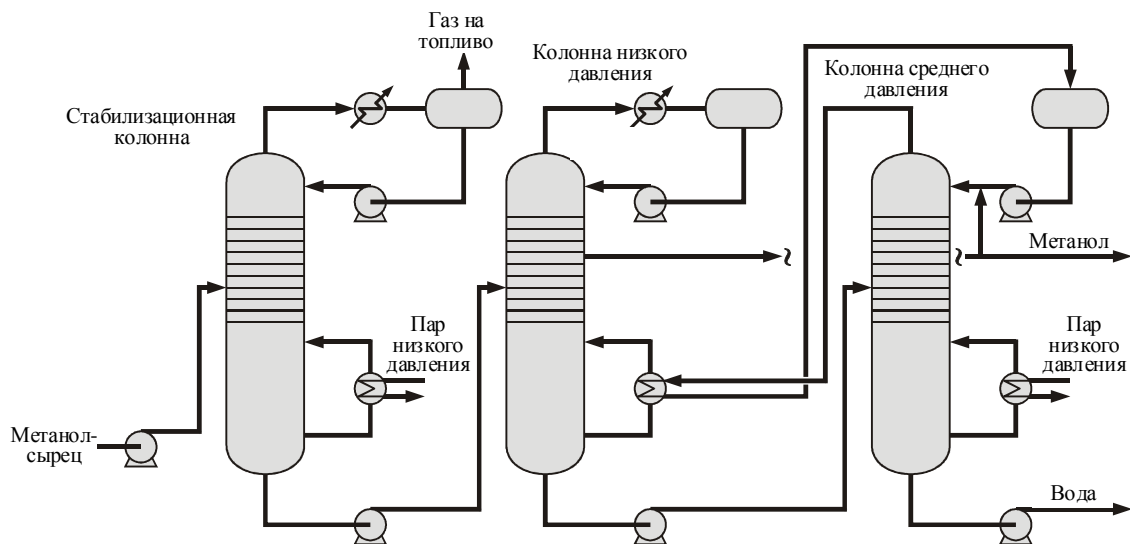


Рис. 3. Ректификация метанола

Ректификация

Компания Топсе спроектировала ряд отделений ректификации метанола, причем каждая установка проектировалась специально, для удовлетворения индивидуальным требованиям заказчика.

Обычно эти требования легко выполняются при использовании системы с тремя ректификационными колоннами и общей подачей тепла приблизительно 0.6 Гкал/т метанола, это обеспечивает разумное соотношение между капиталозатратами и энергопотреблением.

Схема с тремя колоннами включает стабилизационную колонну, в которой отделяются легкокипящие компоненты и растворенные газы, и две концентрационные колонны производящие товарный метанол и почти чистый водяной пар на экспорт (Рис. 3). Высокая энергетическая эффективность достигается за счет того, что в кипятильнике 2-ой колонны используют тепло, производимое за счет охлаждения отходящих газов с верхней части 3-ей колонны.

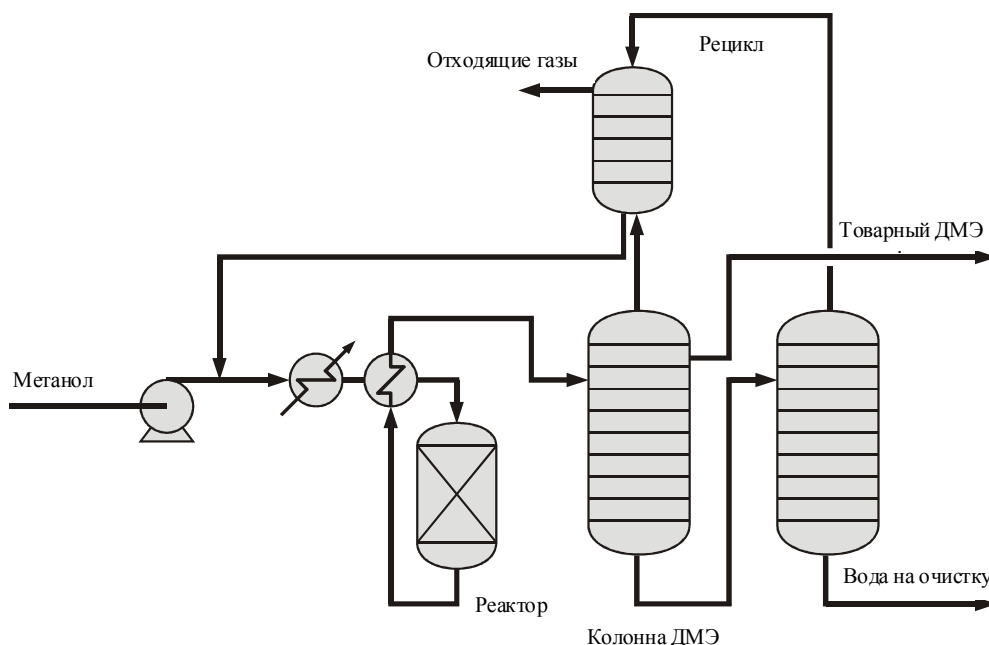


Рис. 4. ДМЭ

Синтез ДМЭ

Было показано, что ДМЭ является конкурентоспособным топливом для тех рынков, где поставка дешевого природного газа затруднительна, и ДМЭ рассматривается как вариант ценного дополнительного способа транспортировки газа основными странами-производителями газа. ДМЭ можно использовать на рынке в качестве топлива для производства энергии и в качестве альтернативы ШФЛУ.

Схема технологического процесса производства ДМЭ дегидратацией метанола приведена на Рис. 4. Основные особенности процесса заключаются в следующем:

- Гибкость в выборе сырья. В качестве сырья можно использовать как метанол-сырец, так и очищенный метанол
- Простой адиабатический реактор
- Катализатор с высокой селективностью в широкой области температур
- Качество продукта, вплоть до качества пропеллента для аэрозолей.

Схема очистки товарного продукта будет зависеть от требований к продукту. Обычно применяют систему с двумя колоннами, где первая колонна служит для выделения ДМЭ, а вторая для разделения воды и метанола.