

Технология производства метанола компании Топсе



Лишь немногие компании в полном смысле владеют собственной метанольной технологией, поскольку создание этой технологии требуется как разработки катализаторов, так и совершенствование конструкции основного технологического оборудования, необходимого для производства синтез-газа, а также для синтеза и ректификации.

Метанольные катализаторы Топсе получили широкое распространение и признание на рынке. Компания Топсе при проектировании агрегатов метанола широко пользуется тем преимуществом, что она одновременно является и разработчиком и поставщиком катализаторов.

Топсе владеет широким спектром технологических решений, что позволяет нашим заказчикам получить объективную информацию при выборе технологии. За почти полвека компания Топсе спроектировала огромное число трубчатых печей риформинга, печей автотермического и вторичного риформинга с кислородным поддувом, адиабатических реакторов предрифформинга, реакторов синтеза с кипящей водой, а также ректификационных колонн. Поэтому Топсе имеет уникальную возможность сравнения различных технологических приёмов, а также выбора оптимального для заказчика решения в отношении технологии и катализаторов для любого сырья и любых уровней производительности.

В данной статье представлены варианты технологий для установок производства метанола разной мощности, с акцентом на экономически эффективное крупномасштабное производство, а также технология производства диметилового эфира.

Опыт компании Топсе в области производства метанола:

- **Более 25 загрузок катализатора синтеза метанола Топсе МК-101/МК-121 находятся в эксплуатации в настоящее время**
- **Более 225 печей парового риформинга**
- **26 печей риформинга с кислородом или обогащенным воздухом**
- **15 полных установок синтеза метанола**
- **5 установок совмещенного производства аммиака и метанола**
- **7 реконструкций реакторов синтеза метанола**
- **9 полных установок ректификации.**

В течение многих лет компания Топсе поставляет многочисленным заказчикам катализаторы, предназначенные как для производства синтез-газа, так и для производства метанола. За годы работы компания Топсе спроектировала большое число разнообразных печей риформинга, а также разработала горелки-смесители нового поколения. Компанией Топсе спроектированы установки для производства метанола, установки совмещенного производства аммиака и метанола в аммиачно-карбамидных комплексах, а также выполнены реконструкции существующих циклов синтеза либо реакторов, а также ректификационные установки. Топсе проектирует установки от небольших до самой мощной в мире с производительностью 7500 тонн метанола в сутки.

Метанол - выбор технологии



Все промышленные метанольные технологии включают три технологические стадии и вспомогательные системы:

- производство синтез-газа (риформинг),
- синтез метанола,
- ректификацию,
- вспомогательные установки.

В отделении газоподготовки углеводородное сырье очищается от серы, конвертируется в синтез-газ при высокой температуре на никельсодержащем катализаторе и далее компримируется до давления, необходимого для синтеза метанола.

Существует несколько технологий риформинга, в частности:

- одностадийный риформинг в трубчатой печи,
- двухстадийный риформинг,
- автотермический риформинг (АТР).

На стадии синтеза метанола, синтез газ превращается в метанол, воду и незначительное количество побочных продуктов. Прямотрубный водяной реактор-кипятильник часто используется как наиболее эффективный тип реакторов. Для больших производительностей необходимо иметь более одного реактора, что может привести к потере экономии масштаба. В этом случае может оказаться привлекательным объединение трех адиабатических метанольных реакторов с непрямым охлаждением между ними. Как вариант реконструкции обычных квенч-реакторов в 1990 году Топсе предложил концепцию СМД. СМД-концепция позволяет более эффективно использовать катализатор путем смешения газа, выходящего с верхней катализаторной полки с квенч-газом и равномерного распределения смеси перед ее поступлением на следующую полку.

На стадии ректификации отделяются вода и побочные продукты. Традиционной для этого процесса является система из двух колонн (стабилизатор для удаления растворенных газов и легких примесей и концентрационная колонна, в которой разделяется метанол и вода). Топсе применяет разделение колонны концентрирования с выделением этанольной колонны, для того, чтобы первая колонна работала при повышенном давлении: это позволяет использовать тепло конденсатора первой колонны для кипятильника второй колонны, и таким образом снижает общее энергопотребление.

Капитальные затраты по отделениям метанольной установки

- **Производство синтез-газа (включая компрессию) 60%**
- **Синтез метанола 10%**
- **Ректификация метанола 10%**
- **Вспомогательные системы 20%**

При проектировании метанольных установок технологические стадии могут рассматриваться независимо, и соответствующие технологии могут выбираться отдельно для каждого блока. Обычные критерии для выбора технологии - это капитальные затраты и качество сырья. На удаленных территориях упор обычно делается на капитальные затратах, тогда как свойства сырья приоритетно оцениваются там, где уже имеется развитая инфраструктура. Говоря об общем энергопотреблении, следует заметить, что около 80% потребляется на стадии риформинга. Более того, капиталозатраты на стадию риформинга составляют около 60% всех капитальных затрат. Поэтому выбор технологии риформинга имеет определяющее значение независимо от места расположения установки.

Выбор технологии риформинга

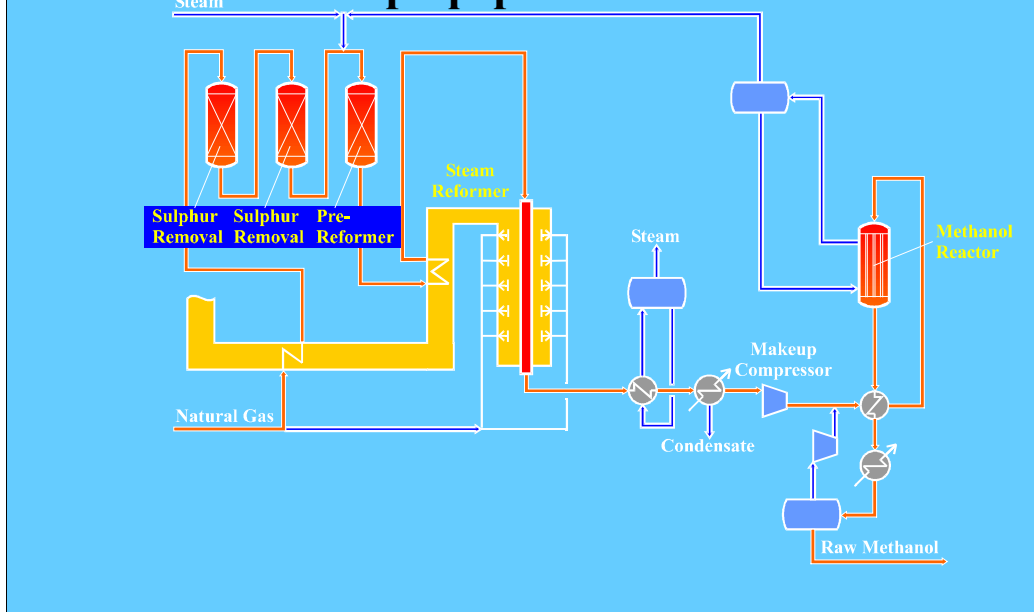
- **Одностадийный риформинг** (с добавлением или без добавления CO_2)
- **Двухстадийный риформинг**
- **Автотермический риформинг (ATR).**

Производительность типичной крупнотоннажной метанольной установки находятся в интервале от 1500 до 2500 тонн в сутки. Последняя тенденция – строительство даже более мощных установок, с целью снижения себестоимости производства за счёт использования экономии масштаба. Поскольку стоимость печи парового риформинга является определяющей в общей стоимости проекта, а производительность трубчатой печи в этом диапазоне приближается к своему пределу, для строительства метанольных установок с гораздо большей производительностью в одну линию применяют другие технологии риформинга, с использованием кислорода (одновременно с трубчатым риформингом либо отдельно).

В дальнейшем конструкция метанольной установки будет обсуждаться исходя из 4-х возможных подходов к производству синтез-газа:

- одностадийный риформинг (с добавлением и без добавления CO_2),
- двухстадийный риформинг,
- автотермический риформинг.

Схема производства метанола с одностадийным риформингом



Одностадийный риформинг

При одностадийном риформинге синтез-газ производится в трубчатой печи (без использования кислорода). Такая концепция является преобладающей. Сегодня она в основном обсуждается для установок производительностью до 2500 тонн в сутки, а также для случаев, когда CO_2 содержится в природном газе, либо доступен на площадке из других источников. Данный подход использован для строительстве установки на 3030 тонн в сутки на Ближнем Востоке.

В данной технологии сырьевой природный газ подвергается риформингу в трубчатой печи в условиях, приводящих к относительно низкому проскоку не конвертированного метана (высокая температура и относительно низкое давление). Состав синтез-газа, получаемого по данной технологии, определяется соотношением углерода и водорода в сырье, и может быть скорректирован только в узком диапазоне. При обычном составе природного газа избыток водорода составит около 40%. Этот водород для отделения синтеза фактически является инертном, затем он выделяется и используется в качестве топлива для печи. Если имеется источник CO_2 , состав синтез-газа можно регулировать до нужного значения коэффициента $M = (\text{H}_2 - \text{CO}_2) / (\text{CO} + \text{CO}_2)$, который чуть выше 2 (без CO_2 $M=3$).

При одностадийном риформинге все энергопотребляющие реакции происходят в трубчатой печи, что требует большой радиационной секции с интенсивным потоком горячего дымового газа из радиационного отделения. В результате в реакторе имеется ощутимый избыток тепла, приводящий к выработке избыточного количества пара. Избыток пара может быть исключен направлением тепла на подогрев воздуха, направляемого на сжигание или на адиабатический предрифформинг, либо, что наиболее предпочтительно, на то и на другое.

Углекислотный риформинг Бандар Имам

- **Производительность** 3030 т/сутки
- **Сырьё** Природный газ + CO₂
- **Чистое удельное энергопотребление** 6.95 Гкал/т MeOH
- **Заказчик** FPC
- **Генеральный подрядчик** Snamprogetti & Sazeh (JV)
- **Лицензиар** Топсе
- **Пуск** 2004 г.

Первое крупнотоннажное промышленное применение углекислотного риформинга природного газа осуществлено в Иране на метанольной установке производительностью 1 миллион тонн в год. Установка расположена в зоне Персидского залива на территории нефтехимического комплекса в Бандар Имаме. На этом предприятии дополнительное количество CO₂ поступает с аммиачной установки и агрегата крекинга этилена. Добавление CO₂ позволяет оптимизировать состав синтез-газа для производства метанола (M=2). CO₂ является более дешевым сырьем, а выброс CO₂ в атмосферу снижается. CO₂ также проще риформировать, чем природный газ, что приводит к снижению энергопотребления и инвестиций при правильном подборе всех условий. Однако существуют и определенные ограничения в отношении применения CO₂, налагаемые массовым балансом, а также кинетическими и термодинамическими параметрами, как описано в других статьях Топсе.

Применение CO₂-риформинга приводит к действительно энергетически эффективной установке с энергопотреблением 6,95 Гкал на тонну метанола, что на 5-10% меньше, чем у обычной установки. При условиях на данной площадке, это приводит к снижению чистой себестоимости производства метанола на 4 доллара США за тонну. В случае, если поступление CO₂ прекращается, установка способна производить около 2500 тонн метанола в сутки, только на природном газе.

Упомянутая установка была пущена в эксплуатацию в 2004 году и с тех пор работает очень успешно.



Двухстадийный риформинг

Особенность двухстадийного риформинга заключается в сочетании трубчатого риформинга (первичный риформинг) и вторичного риформинга с кислородом. Это сочетание напоминает типичное отделение газоподготовки в аммиачных агрегатах, за исключением того, что технологический воздух заменяется паро-кислородной смесью.

Отдельно стоящий паро-кислородный риформинг производит синтез-газ с 15-20% дефицитом водорода, однако при сочетании двух технологий риформинга, трубчатого и паро-кислородного, возможно получать синтез-газ со стехиометрией, наиболее подходящей для синтеза метанола ($M=2,05$).

Наличие печи вторичного риформинга определяет работу печи первичного риформинга с заметным проскоком неконвертированного метана. Обычно в трубчатой печи достигается степень превращения 35-45%, реакция завершается в печи паро-кислородной конверсии. Следствием этого является то, что трубчатая печь может эксплуатироваться в гораздо менее жестких условиях, то есть при пониженном соотношении пар/углерод, пониженной температуре и при повышенном давлении. Подобные условия в сочетании со снижением нагрузки на 35-40%, приводят к уменьшению веса труб реактора на 75-80%.

Двухстадийный риформинг, Статойл, Тьельбергодден, Норвегия

- **Производительность** **2400 т/сутки**
- **Сырьё** **Природный газ**
- **Чистое энергопотребление** **6.88 Гкал/т**
- **Заказчик** **Статойл**
- **Пуск** **Май 1997**
- **Обычно эксплуатируется с
производительностью от проектной.** **105%**

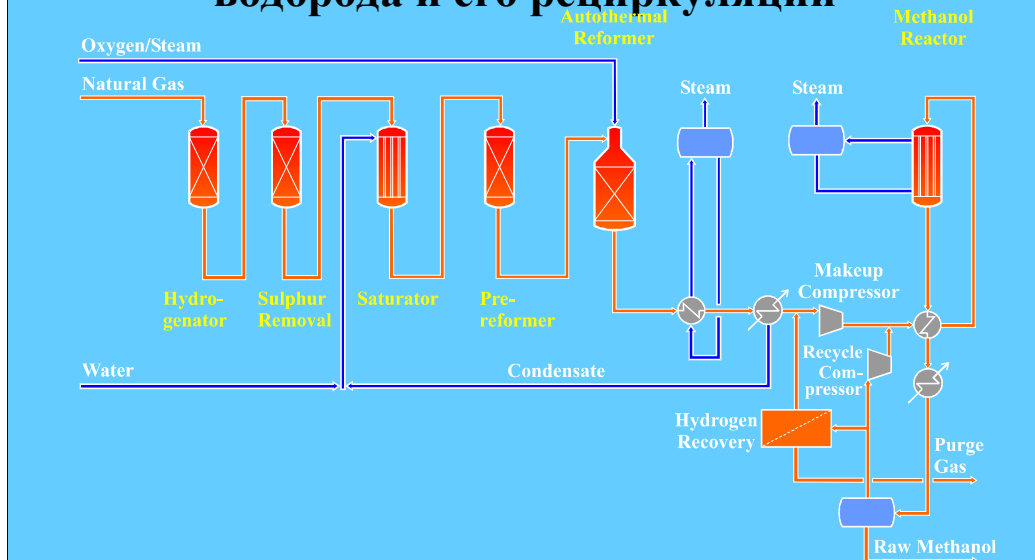
Описанная выше схема двухстадийного риформинга Топсе была выбрана для установки Статойл/Коноко производительностью 2400 тонн метанола в сутки (Норвегия), которая эксплуатируется Статойлом.

Установка была пущена в эксплуатацию в 1997 году и имеет ряд технологических и эксплуатационных особенностей, нигде до этого не применявшихся, а именно:

- пленочный сатуратор,
- предриформинг,
- двухступенчатый риформинг при низком соотношении пар/углерод,
- отделение ректификации с тремя колоннами.

Эта установка, работающая на сопутствующем газе, имеет низкое энергопотребление – 6,88 Гкал на тонну метанола (продемонстрировано при гарантийном испытании), и нормально работает с производительностью, соответствующей 105% от проектной..

Схема производства метанола, основанная на автотермическом риформинге, рекуперации водорода и его рециркуляции



Автотермический риформинг с рециклом водорода

Новая технологическая концепция цикла синтеза специально адаптирована к отделению газоподготовки, основанному на автотермическом риформинге при низком соотношении пар/углерод. В этой схеме извлечение CO_2 не применяется. Взамен этого состав газа корректируется путем извлечения и повторного использования водорода из продувочного газа цикла синтеза. Эта концепция особенно хорошо подходит для производства топливного метанола в установках большой мощности.

Установка, основанная на автотермическом риформинге в Африке

- **Производительность** 7500 т/сутки
- **Сырьё** Природный газ
- **Расход энергии** 7.05 Гкал/т MeOH
- **Заказчик** Eurochem, Сингапур
- **Ген.подрядчик** Snamprogetti
- **Лицензиар** Topce
- **Пуск** 2008.

Первой установкой, в которой будет использован автотермический риформинг, является установка в Нигерии, 7500 тонн метанола в сутки. Метанол, производимый этой установкой, будет использован для новой установки производства олефинов.

Выбор технологии риформинга для производства метанола

- **Одностадийный риформинг**
 - **Отношение S/C ~ 2.5**
 - **до ~ 2500 т/сутки**
- **Двухстадийный риформинг**
 - **Отношение S/C 1.5 - 1.8**
 - **1500 - 7000 т/сутки**
- **Автотермический риформинг**
 - **Отношение S/C 0.6**
 - **5000 - 10000 т/сутки**

Выбор технологии синтез-газа для производства метанола

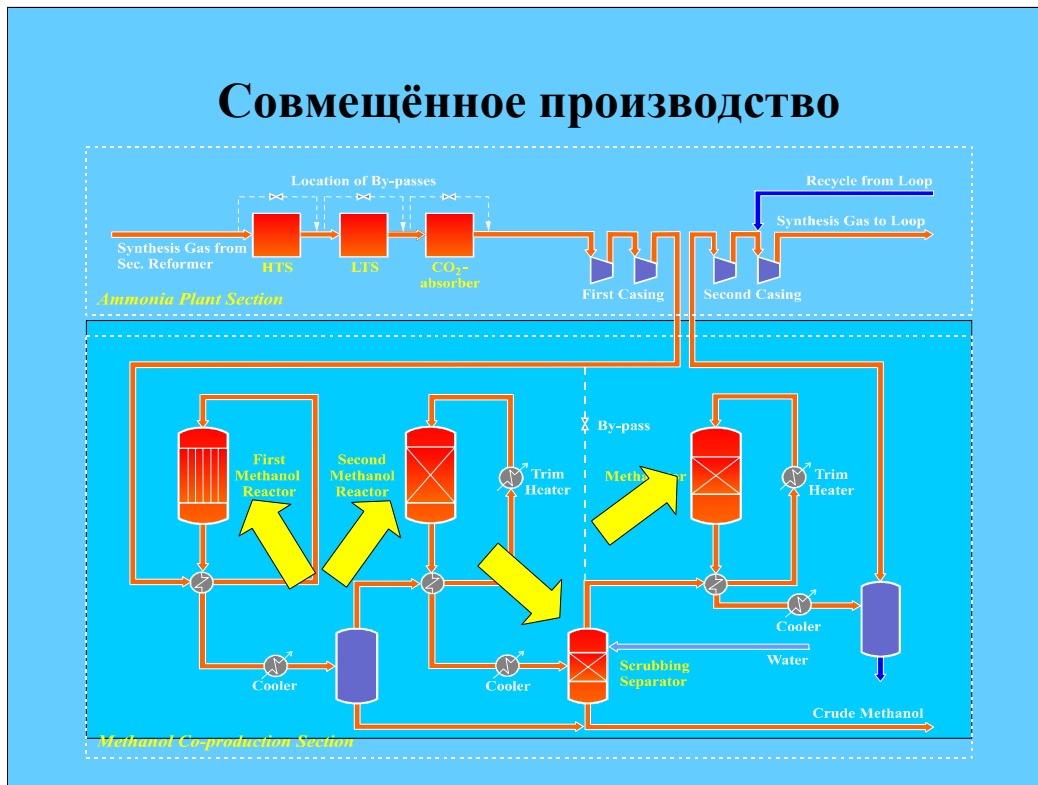
Был выполнен целый ряд исследований для производства метанола различной мощности и с разнообразными исходными данными для проектирования. Основным результатом можно суммировать следующим образом:

–Одностадийный трубчатый риформинг. Соотношение пар/углерод 2,5. Мощность до 2500 тонн в сутки. Доступность CO₂ повышает производительность и делает одностадийный риформинг более привлекательным.

–Двухстадийный риформинг. Соотношение пар/углерод 1,5-1,8. Диапазон производительностей 1500-7000 тонн в сутки. Тяжелый природный газ делает двухстадийный риформинг менее привлекательным по сравнению с одностадийным трубчатым риформингом. Доступность CO₂ не дает преимуществ.

–Автотермический риформинг. Соотношение пар/углерод 0,6-0,8. Диапазон производительностей 5000-10000 тонн в сутки. Тяжелый природный газ делает АТР менее привлекательным. Доступность CO₂ не является преимуществом. Такая схема привлекательна для производства топливного метанола или метанола для синтеза олефинов.

Совмещённое производство



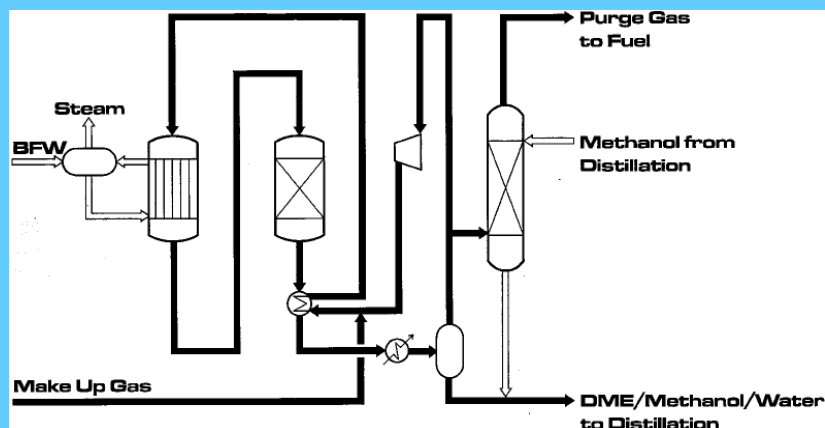
Совмещенное производство метанола на аммиачных установках

Компания Хальдор Топсе разработала концепцию, позволяющую при ее установке на аммиачных агрегатах использовать часть мощности агрегата аммиака для производства метанола. Помимо дополнительной гибкости, установка совмещенного производства компактна, быстро монтируется и не требует больших капитальных затрат. Имеется несколько возможностей для интегрирования производства метанола в аммиачную установку:

- Возможность работы на продувочном газе, используя водород из продувочного газа аммиачного цикла и источник CO₂ извне.
- Возможность бокового отвода синтез-газа; в этом случае метанольный реактор работает параллельно с колонной синтеза аммиачной установки.
- Возможность установки в одну линию, используя существующий компрессор синтез-газа для получения желаемого давления в метанольном реакторе.

Установка последнего типа была построена для Петронаса в Кеддахе (Малайзия). Эта установка использует природный газ как сырье, а ее проектная производительность составляет 1125 тонн аммиака в сутки и 200 тонн в сутки метанола марки АА. Энергопотребление для совмещенного производства метанола находится на уровне 6,8 Гкал на тонну метанола.

Комбинированный синтез метанола и ДМЭ



Синтез ДМЭ

Как оказалось, ДМЭ – конкурентоспособное топливо на тех рынках, для которых дешевый природный газ недоступен, производство ДМЭ является удобной возможностью для экспортеров природного газа. ДМЭ может применяться в качестве топлива для выработки энергии и как альтернатива ШФЛУ.

Процесс Топсе производства ДМЭ включает производство метанола из природного газа и последующую конверсию в ДМЭ в единой установке, представляющее собой интегрированное отделение синтеза метанола и ДМЭ. Технология исключает необходимость отделения и очистки метанола как промежуточного продукта перед превращением в ДМЭ, таким образом, сокращая инвестиции и уменьшая энергопотребление.

Первая часть реакции протекает с большим выделением тепла и поэтому проходит в реакторе, охлаждаемом водой. Вторая часть реакции – превращение метанола в ДМЭ, менее экзотермична и проводится в адиабатическом реакторе на неподвижной катализаторной полке, загруженной катализатором двойного действия.

Система очистки продукта зависит от требований к продукту. Фактически, ощутимый экономический эффект достигается при производстве топливного ДМЭ (содержащего небольшие количества метанола и воды).

Для больших установок наиболее подходящей технологией производства синтез-газа для подобного применения является автотермический риформинг, который позволяет создавать установки производительностью 7500 тонн ДМЭ в сутки в одну линию.

Топсе также имеет технологию производства ДМЭ путем дегидратации метанола в отдельной установке. Этот вариант может быть интересен в случае существующих метанольных установок, если есть потребность расширить номенклатуру продукции.

Выводы

- **Компания имеет ряд технологий производства метанола с минимальными энергозатратами**
- **Производство синтез-газа для метанола и ДМЭ можно осуществлять в трубчатой печи риформинга ($\pm\text{CO}_2$), в автотермическом риформинге, либо комбинируя оба метода**
- **Альтернативный метод - совмещённое производство аммиака и метанола**

Заключение

Топсе имеет огромный опыт в отношении метанольных технологий, что гарантирует заказчикам объективную оценку при выборе технологии производства метанола.

Представленные исследования и промышленные данные по использованию различных технологий риформинга (одностадийный риформинг с добавлением и без добавления CO_2 , двухстадийный риформинг и АТР) для производства синтез-газа для синтеза метанола выполняются исходя из самых современных разработок в данной области. Это позволяет выбрать оптимальные условия для использования того или иного технологического процесса.

Совмещенное производство метанола является привлекательной альтернативой, поскольку дает технологический синергизм и экономию масштаба даже при малых мощностях.