

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **034913**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2020.04.06**

(51) Int. Cl. **C07C 29/152 (2006.01)**  
**C07C 31/04 (2006.01)**

(21) Номер заявки  
**201891602**

(22) Дата подачи заявки  
**2016.12.16**

---

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА**

---

(31) **1600793.2**

(32) **2016.01.15**

(33) **GB**

(43) **2018.12.28**

(86) **PCT/GB2016/053959**

(87) **WO 2017/121980 2017.07.20**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ДЖОНСОН МЭТТИ ДЭЙВИ  
ТЕКНОЛОДЖИЗ ЛИМИТЕД (GB)**

(72) Изобретатель:  
**Иу Кар Чи (GB)**

(74) Представитель:  
**Медведев В.Н. (RU)**

(56) **WO-A1-2014012601**  
**WO-A1-2014206635**  
**US-A1-2011065966**

(57) Описан способ для синтеза метанола, включающий в себя стадии: (i) пропускание первой смеси синтез-газа, содержащей подпиточный газ и первый поток газа рециркуляционного контура, через первый реактор синтеза, содержащий охлажденный катализатор синтеза метанола, с получением первого потока газообразного продукта, (ii) извлечение метанола из первого потока газообразного продукта с получением посредством этого первой обедненной метанолом газовой смеси, (iii) объединение первой обедненной метанолом газовой смеси со вторым потоком газа рециркуляционного контура с получением второй смеси синтез-газа, (iv) пропускание второй смеси синтез-газа через второй реактор синтеза, содержащий охлажденный катализатор синтеза метанола, с получением второго потока газообразного продукта, (v) извлечение метанола из второго потока газообразного продукта с получением посредством этого второй обедненной метанолом газовой смеси и (vi) получение первого и второго потоков газа рециркуляционного контура из второй обедненной метанолом газовой смеси, где первый реактор синтеза имеет более высокую теплопередачу на кубический метр катализатора, чем второй реактор синтеза, коэффициент рециркуляции первого потока газа рециркуляционного контура с получением первой смеси синтез-газа находится в диапазоне от 0,1:1 до 1:1, и коэффициент рециркуляции второго потока газа рециркуляционного контура с получением второй смеси синтез-газа находится в диапазоне от 1,1:1 до 6:1.

**B1**

**034913**

**034913**

**B1**

Это изобретение относится к способу синтеза метанола.

Синтез метанола, как правило, осуществляют посредством пропускания синтез-газа, содержащего водород, оксиды углерода и любые инертные газы, при повышенных температуре и давлении через один или более слоев катализатора синтеза метанола, который часто представляет собой состав, содержащий медь. Метанол, как правило, извлекают посредством охлаждения потока газообразного продукта ниже точки росы метанола и отделения продукта в виде жидкости. Сырой метанол обычно очищают перегонкой. Процесс часто проводят в контуре: таким образом, что поток остающегося непрореагировавшего газа обычно рециркулируется в реактор синтеза в качестве части синтез-газа, через циркуляционный насос. Свежий синтез-газ, называемый подпиточным газом, добавляют в рециркулируемый непрореагировавший газ с получением потока синтез-газа. Продувочный поток часто отбирают из потока циркулирующего газа с тем, чтобы избежать накопления инертных газов.

Способ может быть осуществлен с использованием двух реакторов синтеза, где каждый из них содержит слой катализатора синтеза метанола.

Патент US 7790775 раскрывает способ для использования равновесных экзотермических газофазных реакций, включающий в себя стадии: (a) обеспечение добавления подпиточного газа в рециркуляционный поток с получением потока подаваемого газа; (b) нагревание потока подаваемого газа; (c) пропускание потока подогретого подаваемого газа в первый реактор, содержащий катализатор для экзотермических газофазных реакций, в условиях, подходящих для реакции; (d) удаление продуктового потока, содержащего газообразный продукт и непрореагировавший газ из первого реактора; (e) охлаждение и частичная конденсация продуктового потока с получением газовой фазы и жидкой фазы; (f) отделение жидкой фазы, содержащей желательный продукт, из продуктового потока и удаление упомянутой жидкой фазы; (g) отделение газовой фазы из продуктового потока с получением газового потока; (h) необязательное смешивание газового потока из продуктового потока с дополнительным подпиточным газом; (i) нагревание газового потока; (j) пропускание нагретого газового потока в конечный реактор, содержащий катализатор для экзотермических газофазных реакций в условиях, подходящих для реакции; (k) удаление конечного продуктового потока, содержащего газообразный продукт и непрореагировавшие газы, из конечного реактора; (l) охлаждение и частичная конденсация конечного продуктового потока с получением конечной газовой фазы и конечной жидкой фазы; (m) отделение конечной жидкой фазы, содержащей желательный продукт, из конечного продуктового потока и удаление упомянутой конечной жидкой фазы и (n) отделение газовой фазы из конечного продуктового потока и рециркулирование газа на стадию (a); и где газовый поток со стадии (g) подвергают сжатию перед нагреванием на стадии (i).

Патент US 8536235 раскрывает способ для синтеза метанола, включающий в себя стадии: (a) пропускание смеси синтез-газа, содержащей контурный газ и подпиточный газ, через первый реактор синтеза, содержащий катализатор синтеза метанола, где упомянутый реактор охлаждается кипящей водой под давлением, с получением смешанного газа, содержащего метанол, (b) охлаждение смешанного газа, содержащего метанол, (c) пропускание упомянутого охлажденного смешанного газа, содержащего метанол, через второй реактор синтеза, содержащий катализатор синтеза метанола, где синтезируют дополнительный метанол с получением потока газообразного продукта, (d) охлаждение упомянутого газообразного продукта с конденсацией метанола, (e) извлечение упомянутого метанола и возвращение непрореагировавшего газа в качестве контурного газа в упомянутый первый реактор синтеза, где смешанный газ, содержащий метанол, из первого реактора синтеза охлаждают в теплообменнике либо посредством упомянутого контурного газа, либо посредством упомянутого подпиточного газа.

Патент US 5827901 описывает способ, в котором метанол получают из синтез-газа, содержащего водород и оксиды углерода, на медьсодержащих катализаторах при давлениях в диапазоне от 20 до 120 бар и температурах в диапазоне от 130° до 350°C. Синтез-газ сначала пропускают через первый реактор синтеза, где катализатор обеспечен в трубах, окруженных водой в качестве охладителя, который кипит при повышенном давлении. Из первого реактора первую смесь, содержащую газы и метанольный пар, отбирают и пропускают без охлаждения через второй реактор синтеза. Во втором реакторе катализатор охлаждают посредством синтез-газа, к которому добавлен подпиточный газ.

Патент US 8629191 описывает способ для получения метанола из синтез-газа, содержащего водород и оксиды углерода, где синтез-газ пропускают через первый, охлаждаемый водой реактор, в котором часть оксидов углерода каталитически превращают в метанол. Получающуюся в результате смесь, содержащую синтез-газ и метанольный пар, подают во второй, охлаждаемый газом реактор, в котором дополнительную часть оксидов углерода превращают в метанол. Впоследствии метанол отделяют от синтез-газа и синтез-газ рециркулируют в первый реактор. Охлаждающий газ течет через второй реактор параллельно смеси, отбираемой из первого реактора.

Патент US 5631302 описывает способ, в котором метанол каталитически получают из синтез-газа, содержащего водород и оксиды углерода, на медьсодержащих катализаторах при давлениях в диапазоне от 20 до 120 бар и температурах в диапазоне от 200 до 350°C. Синтез-газ пропускают через первый реактор синтеза, который состоит из реактора шахтного типа и содержит неподвижный слой медьсодержащего катализатора. Реакцию в реакторе шахтного типа проводят в адиабатическом режиме и без рециркулирования синтез-газа. Вместе с рециркуляционным газом газовую смесь, которая не была подвергнута

реакции в первом реакторе синтеза, пропускают через второй реактор синтеза, который содержит медь-содержащий катализатор, который размещается в трубах и подвергается непрямому охлаждению (через стенку) посредством кипящей воды.

Патент 2014/0031438 A1 описывает способ получения метанола из богатого инертными газами сингаза путем размещения каталитического предреактора выше по потоку перед одно- или многостадийным контуром синтеза, где первую часть сингаза превращают в метанол в каталитическом предреакторе. Кроме того, стадию отделения инертных газов, например систему адсорбции переменного давления (короткоциклового адсорбции) или мембранную систему, подсоединяют ниже по потоку после контура синтеза, где поток обогащенного водородом сингаза может быть возвращен в контур синтеза. В переработке богатого метаном сингаза, стадия отделения инертных газов также может включать установку автотермического риформинга, где метан превращают в оксиды углерода и водород, которые также возвращают в контур синтеза.

Международная публикация WO 2014/012601 A1 описывает способ получения метанола, включающий в себя стадии: (a) обеспечение свежего синтез-газа для метанола, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода; (b) обеспечение потока рециркуляционного газа, содержащего непрореагировавший синтез-газ для метанола, и смешивание части рециркуляционного потока со свежим синтез-газом с получением потока технологического газа; (c) введение потока технологического газа в первую метанольную реакционную установку и проведение реакционного взаимодействия в присутствии катализатора синтеза метанола и получение первого выходящего потока, содержащего метанол и часть непрореагировавшего синтез-газа, содержащегося в рециркуляционном потоке; и (d) введение, по меньшей мере, другой части потока рециркуляционного газа во вторую метанольную реакционную установку и проведение реакционного взаимодействия в присутствии катализатора синтеза метанола и получение второго выходящего потока, содержащего метанол и другую часть непрореагировавшего синтез-газа, содержащегося в рециркуляционном потоке, где рециркуляционный поток нагнетается с помощью обычного циркуляционного насоса.

Международная публикация WO 2014/206635 A1 описывает способ получения метанола в параллельных реакторах, включающий в себя стадии: (a) проведение реакции между оксидами углерода и водородом в присутствии катализатора синтеза метанола в первом метанольном реакторе с получением первого метанолсодержащего выходящего потока, (b) введение непрореагировавшего синтез-газа во второй метанольный реактор и проведение реакционного взаимодействия в присутствии катализатора синтеза метанола с получением второго метанолсодержащего выходящего потока, где первый метанольный реактор и второй метанольный реактор подключены параллельно, (c) объединение первого и второго выходящих потоков, и (d) охлаждение и разделение объединенного и охлажденного выходящего потока на метанолсодержащую жидкую фазу и непрореагировавший синтез-газ, где катализатор синтеза метанола в первом метанольном реакторе подвергают непрямому охлаждению (через стенку) кипящей водой, а катализатор синтеза метанола во втором метанольном реакторе подвергают либо прямому, либо непрямому охлаждению посредством непрореагировавшего синтез-газа перед превращением во второй выходящий поток.

Заявка на патент DE 3518362 A1 описывает способ получения метанола, где, взяв за основу обычно применяемый способ синтеза метанола, в котором непрореагировавший синтез-газ рециркулируют на вход реактора, выше по потоку перед процессом рециркулирования располагают реактор для синтеза метанола, который работает без рециркулирования.

Авторы заявки пришли к ясному пониманию в том, что эффективность многостадийного синтеза метанола может быть улучшена в результате использования различных коэффициентов рециркуляции для различных типов реакционной установки.

В соответствии с вышеизложенным, изобретение предоставляет способ для синтеза метанола, включающий в себя стадии:

(i) пропускание первой смеси синтез-газа, содержащей подпиточный газ и первый поток газа рециркуляционного контура, через первый реактор синтеза, содержащий охлажденный катализатор синтеза метанола, с получением первого потока газообразного продукта,

(ii) извлечение метанола из первого потока газообразного продукта с получением посредством этого первой обедненной метанолом газовой смеси,

(iii) объединение первой обедненной метанолом газовой смеси со вторым потоком газа рециркуляционного контура с получением второй смеси синтез-газа,

(iv) пропускание второй смеси синтез-газа через второй реактор синтеза, содержащий охлажденный катализатор синтеза метанола, с получением второго потока газообразного продукта,

(v) извлечение метанола из второго потока газообразного продукта с получением посредством этого второй обедненной метанолом газовой смеси и

(vi) получение первого и второго потоков газа рециркуляционного контура из второй обедненной метанолом газовой смеси,

где первый реактор синтеза имеет более высокую теплопередачу на кубический метр катализатора, чем второй реактор синтеза, коэффициент рециркуляции первого потока газа рециркуляционного конту-

ра с получением первой смеси синтез-газа находится в диапазоне от 0,1:1 до 1:1, и коэффициент рециркуляции второго потока газа рециркуляционного контура с получением второй смеси синтез-газа находится в диапазоне от 1,1:1 до 6:1.

Использование различных коэффициентов рециркуляции позволяет обеспечивать разбавление контурных газов до предпочтительных составов на входе для различных реакторов. Настоящее изобретение позволяет получать выгоду от использования различных типов реактора, так как синтез-газ сначала подвергают реакции в реакторе, где благоприятно протекают реакции при высокой концентрации реагентов, с получением преимущества высокой скорости реакции при высокой концентрации. Издержки использования такого реактора затем устраняют путем пропускания синтез-газа во второй реактор, в котором благоприятно протекают реакции с более низкой скоростью, с получением при этом выгоды от более высокой эффективности подачи. Важно, что разбавляющий поток для первого реактора имеет наименее определяющую скорость реагент, что означает, что требуемый рециркуляционный поток для достижения необходимого разбавления сводится к минимуму.

Настоящее изобретение применяет преимущества каждого типа реакционной установки, поэтому реактор имеет зону с низким коэффициентом рециркуляции в случае первого реактора синтеза и зону с высоким коэффициентом рециркуляции в случае второго реактора синтеза.

Под термином "коэффициент рециркуляции" авторы заявки понимают мольное соотношение потоков рециркулируемого по контуру газа к подпиточному газу, которые образуют смеси синтез-газа, подаваемые в первый и второй реакторы синтеза. В соответствии с этим, коэффициент рециркуляции для первого синтез-газа обуславливается долей газа рециркуляционного контура, объединенного с подпиточным газом, а коэффициент рециркуляции для второго синтез-газа обуславливается долей контурного газа, объединенного с первой обедненной метанолом газовой смесью, обе из которых выражены относительно подпиточного газа.

Коэффициент рециркуляции для получения первой смеси синтез-газа, подаваемой в первый реактор синтеза, находится в диапазоне от 0,1:1 до 1:1. Тогда как коэффициент рециркуляции для получения второй смеси синтез-газа, подаваемой во второй реактор синтеза, может находиться в диапазоне от 1,1:1 до 6:1, более предпочтительно в диапазоне от 1,5:1 до 6:1, более предпочтительно от 2:1 до 6:1.

Способы известного уровня техники, включающие рециркулирование контурного газа в несколько реакторов, либо не предусматривают возможность управления несколькими реакторами посредством различных коэффициентов рециркуляции, либо не раскрывают управление с использованием различных коэффициентов рециркуляции.

Первый синтез-газ содержит подпиточный газ. Подпиточный газ обычно содержит водород, монооксид углерода и/или диоксид углерода. Подпиточный газ может быть выработан паровым риформингом метана или лигроина при использовании стандартных методов парового риформинга, включая предриформинг. Однако настоящее изобретение предоставляет особую эффективность при использовании реакционноспособных синтез-газов, вырабатываемых в ходе процессов, включающих стадию частичного окисления углеводорода, биомассы или углеродистого сырья. Под "реакционноспособными синтез-газами" авторы заявки понимают синтез-газ, содержащий водород, монооксид углерода и диоксид углерода, в котором соотношение (по объему) водорода к общему содержанию оксидов углерода составляет  $\geq 2:1$ . Такие способы включают комбинированный риформинг, где первую часть углеводородного сырья подвергают паровому риформингу, а вторую часть подвергают автотермическому риформингу; и получение газификацией угля или биомассы. Альтернативно, также могут быть использованы отходящие газы процессов очистки или других химических процессов, содержащие главным образом водород и оксиды углерода (в основном, монооксид углерода). В настоящем изобретении, подпиточный газ предпочтительно содержит монооксид углерода в диапазоне 20-35 об.%, более предпочтительно 25-35 об.%

Применение более реакционноспособного синтез-газа приводит к меньшим используемым объемам катализатора, и большее количество теплоты, выделяемое в ходе реакции, дает выделение теплоты на единицу объема катализатора, которое может превышать более чем в два раза соответствующее выделение теплоты в способе на основе парового риформинга как такового. Таким образом, обеспечение эффективного охлаждения катализатора становится более важным, когда повышается соотношение монооксида углерода к диоксиду углерода в синтез-газе.

Подпиточный газ может быть скомбинирован с первым потоком газа рециркуляционного контура с получением первой смеси синтез-газа. Поток рециркуляционного контура содержит водород и, следовательно, может усилить образование метанола в первом реакторе синтеза, где используют синтез-газы с более высоким содержанием CO.

Состав первого синтез-газа на входе в первый реактор синтеза предпочтительно является следующим: 15-30 моль.% монооксида углерода, 0,5-10 моль.% диоксида углерода, 55-85 моль.% водорода и остаточное количество одного или более инертных газов. Давление первого синтез-газа на входе в первый реактор синтеза составляет предпочтительно 50-100 бар абс. Температура первого синтез-газа на входе в первый реактор синтеза составляет предпочтительно 200-250°C и на выходе из него составляет предпочтительно 230-280°C.

Состав второго синтез-газа на входе во второй реактор синтеза предпочтительно является следую-

щим: 3-10 моль.% монооксида углерода, 0,5-10 моль.% диоксида углерода, 65-95 моль.% водорода и остаточное количество одного или более инертных газов. Давление второго синтез-газа на входе во второй реактор синтеза составляет предпочтительно 50-100 бар абс. Температура второго синтез-газа на входе во второй реактор синтеза составляет предпочтительно 215-250°C и на выходе из него составляет предпочтительно 250-300°C.

Потоки газа рециркуляционного контура могут циркулировать посредством двухступенчатого циркуляционного насоса или, альтернативно, посредством двух отдельных циркуляционных насосов. В понятие "двухступенчатый циркуляционный насос" авторы заявки включают циркуляционный насос, который имеет два впускных отверстия и/или два выпускных отверстия, например, которые могут быть обеспечены в одном корпусе, содержащем два импеллера с отводящим патрубком при промежуточном давлении между первым и вторым импеллером и с еще одним отводящим патрубком после второго импеллера. Так, потоки газа рециркуляционного контура могут циркулировать посредством двух циркуляционных насосов, которые могут быть расположены либо в одном корпусе, имеющем одно впускное отверстие и два выпускных отверстия при различных давлениях, либо в одном корпусе, имеющем два впускных отверстия при различных давлениях и одно выпускное отверстие, либо в двух отдельно взятых корпусах. В соответствии с этим, в одном варианте осуществления циркуляционный насос может включать первую ступень и вторую ступень, где первая ступень питается первой обедненной метанолом газовой смесью, а вторая ступень питается вторым потоком газа рециркуляционного контура. Первая обедненная метанолом газовая смесь и второй поток газа рециркуляционного контура объединяются в циркуляционном насосе, что затем обеспечивает второй синтез-газ, который может быть нагрет и подан во второй реактор синтеза. Обедненные метанолом газы, подаваемые в циркуляционный насос, могут быть обогащены, при необходимости, порцией подпиточного газа. В альтернативном варианте осуществления первая ступень двухступенчатого циркуляционного насоса может питаться вторым обедненным метанолом газовым потоком (минус какой-либо продувочный газ) и производить два отдельных потока газа рециркуляционного контура; один из первой ступени циркуляционного насоса, который подают во второй реактор синтеза, и один из второй ступени циркуляционного насоса, который подают в первый реактор синтеза. В этом случае газ рециркуляционного контура, подаваемый во второй реактор синтеза, может быть разбавлен первой обедненной метанолом газовой смесью, которая также может содержать порцию подпиточного газа. Такое устройство обеспечивает гибкость переключения давления в первом и втором реакторах синтеза. В альтернативном варианте осуществления могут быть предоставлены два циркуляционных насоса. Первый циркуляционный насос питают первой обедненной метанолом газовой смесью и второй циркуляционный насос питают второй обедненной метанолом газовой смесью, минус какой-либо продувочный газ. Продукт второго циркуляционного насоса разделяют, и эти части подают в первый и второй реакторы синтеза. Часть, подаваемую во второй реактор синтеза, смешивают с первым обедненным метанолом газовым потоком, поступающим из первого циркуляционного насоса. В этом случае, продукт первого циркуляционного насоса может быть, при необходимости, разбавлен порцией подпиточного газа. Такое устройство обеспечивает возможность проведения процессов при одном и том же давлении в первом и втором реакторах синтеза.

Настоящее изобретение позволяет свести к минимуму рециркуляционный газ, поступающий в первый реактор синтеза, с тем, чтобы минимизировать перепад давления и максимально повысить скорость реакции с достижением при этом требуемого разбавления. В способе, описанном в международной публикации WO 2014012601 A1, рециркуляционный поток, поступающий в первый реактор, должен быть значительно больше, поскольку он представляет собой смесь непрореагировавших газов из первого и второго реакторов, тогда как при использовании второго обедненного метанолом газового потока в качестве источника газа рециркуляционного контура, для разбавления первого синтез-газа используют газ с наименьшим содержанием монооксида углерода (CO), что также имеет другие преимущества.

В настоящем изобретении по меньшей мере часть второй обедненной метанолом газовой смеси используют для получения первого и второго потоков газа рециркуляционного контура. Так, второй обедненный метанолом газ может быть поделен на первый поток газа рециркуляционного контура, который комбинируют с подпиточным газом и необязательно с другими газовыми потоками с получением первой смеси синтез-газа, и на второй поток газа рециркуляционного контура, который может быть необязательно скомбинирован с подпиточным газом и/или другими газовыми потоками с получением второй смеси синтез-газа. Продувочный поток может быть извлечен из второго обедненного метанолом газа и/или из первого потока газа рециркуляционного контура и/или второго потока газа рециркуляционного контура.

При необходимости, например, если диаметр реактора имеет ограничение для перевозки, то для корректировки производительности и, соответственно, относительного размера первого и второго реакторов синтеза некоторая доля подпиточного газа может пропускаться по байпасу в обход первого реактора синтеза и поступать в технологический контур с высоким коэффициентом рециркуляции в качестве вторичного сырья. Так, часть подпиточного газа в диапазоне 0-70 об.% может быть подана во второй реактор синтеза. Однако по соображениям обеспечения эффективности предпочтительно эта доля составляет  $\leq 10$  об.% подпиточного газа и более предпочтительно 0 об.%, т.е. байпас отсутствует, так что

процесс осуществляется в последовательном режиме.

Первый реактор синтеза предпочтительно имеет конструкцию с более высокой теплопередачей относительно объема охлажденного катализатора. Теплопередача может быть удобно охарактеризована с помощью объемного коэффициента теплопередачи (объемного коэффициента  $UA$ ). Объемный коэффициент теплопередачи может быть определен как величина, кратная полному коэффициенту теплопередачи,  $U$  помножить на общую площадь теплопередачи  $A$  в расчете на кубический метр охлажденного катализатора в реакторе. Хотя любой конвертер может быть использован в этом аспекте, но желательно, чтобы первый реактор синтеза имел значение объемного коэффициента теплопередачи  $\geq 50$  кВт/м<sup>3</sup>/К и более предпочтительно  $\geq 90$  кВт/м<sup>3</sup>/К. Такие конвертеры включают конвертеры, где катализатор размещен во множестве труб, которые охлаждаются теплообменной средой.

Второй реактор синтеза имеет более низкую теплопередачу относительно объема охлажденного катализатора, чем первый реактор синтеза. Например, объемный коэффициент теплопередачи может составлять  $\leq 40$  кВт/м<sup>3</sup>/К. Второй реактор синтеза может быть любого типа, но высокая общая конверсия оксидов углерода в метанол сопровождается большими потоками рециркулирования или низкой температурой на выходе из конвертера. Имеется несколько типов конвертера, которые могут быть использованы, и они включают в себя: (i) конвертеры, имеющие один или более адиабатических слоев в отсутствие поверхности теплопередачи при контакте с катализатором, (ii) конвертеры с охлаждением газа, как, например, конвертер с трубчатым охлаждением, конвертер изотермического получения метанола и охлаждаемый газом конвертер, и (iii) охлаждаемые водой конвертеры с радиальным потоком.

Первый и второй реакторы синтеза могут включать один или более реакторов.

В предпочтительном устройстве первый реактор синтеза содержит катализатор синтеза метанола, размещенный в трубах, которые охлаждаются водой под давлением, и второй реактор синтеза содержит неподвижный слой катализатора синтеза метанола, который охлаждается в результате теплообмена либо с водой под давлением, либо со смесью синтез-газа, выбираемой из первой смеси синтез-газа и второй смеси синтез-газа.

Предпочтительно первый реактор синтеза представляет собой парогенерирующий конвертер с осевым потоком (aSRC). В таких реакторах синтез-газ обычно проходит вдоль вертикальных содержащих катализатор труб, которые охлаждаются в результате теплообмена с кипящей водой под давлением. Катализатор может быть обеспечен в таблетированной форме непосредственно в трубах или может быть обеспечен в одном или более цилиндрических контейнерах, которые направляют поток синтез-газа как радиально, так и продольно для усиления теплопередачи. Содержащиеся таким образом катализаторы и их применение в синтезе метанола описаны в международной публикации WO 2012146904 A1. Конвертер aSRC обычно имеет объемный коэффициент теплопередачи  $\geq 100$  кВт/м<sup>3</sup>/К. Парогенерирующие конвертеры, в которых катализатор присутствует в трубах, охлаждаемых кипящей водой под давлением, предоставляют полезное средство для отведения тепла от катализатора. Однако наряду с тем, что конвертер aSRC предоставляет самый высокий фактор охлаждения, он ухудшает использование объема реактора, поэтому оболочка реактора является относительно большой для количества катализатора, которое она вмещает. Кроме того, конвертеры aSRC могут подвергаться воздействию высокого перепада давления. При наличии низкого коэффициента рециркуляции в первый реактор синтеза преимущества конвертера aSRC максимально возрастают при сведении к минимуму недостатков.

Второй реактор синтеза может представлять собой парогенерирующий конвертер с радиальным потоком, охлаждаемый газом конвертер или конвертер с трубчатым охлаждением. В каждом из них слой конкретного катализатора охлаждается трубами или пластинами, через которые проходит охлаждающая теплообменная среда. Альтернативно, второй реактор синтеза может представлять собой реактор с резким охлаждением, в котором один или более слоев конкретного катализатора охлаждаются смесью синтез-газа, нагнетаемой в реактор внутрь слоев или между слоями.

В парогенерирующем конвертере с радиальным потоком (rSRC) синтез-газ обычно проходит радиально (по направлению вовнутрь или изнутри наружу) через слой конкретного катализатора, который охлаждается множеством труб или пластин, через которые подается кипящая вода под давлением в качестве охладителя. Такие реакторы известны и описаны, например, в патенте US 4321234. Конвертер rSRC имеет более слабую теплопередачу, чем конвертер aSRC, но имеет очень низкий перепад давления, поэтому он благоприятно подходит для операции с высоким коэффициентом рециркуляции. Конвертер rSRC обычно имеет объемный коэффициент теплопередачи в диапазоне 12-24 кВт/м<sup>3</sup>/К.

В конвертере с трубчатым охлаждением (TCC) слой катализатора охлаждается подаваемым синтез-газом, который проходит по трубам с открытыми концами, размещенным внутри слоя, которые выгружают нагретый газ к катализатору. Конвертеры TCC, таким образом, могут обеспечивать достаточную площадь охлаждения для более реакционноспособного синтез-газа, например, после комбинированного риформинга или газификации угля, но повышенная теплота реакции будет означать, что газовый поток циркуляционного контура будет недостаточным для отведения теплоты реакции, если коэффициент рециркуляции не будет высоким. Обычно конвертер TCC имеет объемный коэффициент теплопередачи в диапазоне 6-15 кВт/м<sup>3</sup>/К. В качестве альтернативы конвертеру TCC охлаждаемый газом конвертер (GCC)

может быть использован для охлаждения слоя катализатора путем пропускания синтез-газа по трубам в устройстве теплообменного типа. Конвертер GCC описан, например, в упомянутом ранее патенте US 5827901. Использование конвертера TCC является предпочтительным по сравнению с конвертером GCC в том плане, что его проще и дешевле изготовить благодаря использованию открытых сверху труб и исключению верхнего коллектора и устранению всех обусловленных относительным расширением проблем, которые создает охлаждаемый газом конвертер. Таким образом, конвертер TCC имеет преимущество, состоящее в низкой стоимости оборудования и в более низкой температуре на выходе, что способствует установлению равновесия реакции синтеза, но он имеет более низкую теплопередачу, чем конвертер aSRC, и более высокий перепад давления, чем rSRC.

В реакторе с резким охлаждением один или более слоев конкретного катализатора охлаждаются с помощью смеси синтез-газа, нагнетаемой в реактор внутрь слоев или между слоями. В соответствии с этим реактор с резким охлаждением имеет объемный коэффициент теплопередачи  $0 \text{ кВт/м}^3/\text{К}$ . Такие реакторы описаны, например, в патентах US 3458289, US 3475136 и US 4411877.

Альтернативные конструкции конвертера, как, например, в случае конвертера Linde Variobar, содержащего слой катализатора синтеза метанола, охлаждаемый в результате теплообмена с кипящей водой, проходящей по змеевиковому теплообменнику внутри слоя, обычно имеют промежуточный объемный коэффициент теплопередачи  $30\text{-}40 \text{ кВт/м}^3/\text{К}$ . Такие конвертеры могут быть использованы в качестве второго реактора синтеза в комбинации, например, с парогенерирующим конвертером с осевым потоком или могут быть использованы в качестве первого реактора синтеза в комбинации с реактором с резким охлаждением, конвертером с трубчатым охлаждением или даже с парогенерирующим конвертером с радиальным потоком.

Катализаторы синтеза метанола представляют собой предпочтительно медьсодержащие катализаторы синтеза метанола, в частности катализатор синтеза метанола в первом и втором реакторах синтеза представляет собой конкретный катализатор, имеющий состав медь/оксид цинка/оксид алюминия. Особенно подходящими являются Mg-легированные катализаторы на основе меди/оксида цинка/оксида алюминия, которые описаны в патенте US 4788175. В первом и втором реакторах синтеза могут быть использованы одинаковые или различные катализаторы синтеза метанола.

Синтез метанола может быть осуществлен в первом и втором реакторах синтеза при повышенных температуре и давлении, например давлениях в диапазоне от 20 до 120 бар абс. и температурах в диапазоне от 130 до 350°C. В том случае, когда для потоков газа рециркуляционного контура в первый и второй реакторы синтеза осуществляют двухстадийную или раздельную циркуляцию, они могут работать при одинаковых или различных давлениях. Так, первый реактор может работать при более высоком давлении, при том же самом давлении или при более низком давлении, чем второй реактор. Это может представлять преимущества в извлечении метанола. В предпочтительном варианте осуществления давление во втором реакторе синтеза является выше, чем давление в первом реакторе синтеза. Разность давлений между реакторами может составлять  $\geq 4$  бар. Циркуляционные насосы могут представлять собой обычно применяемые компрессоры, подходящим образом приспособленные для подготовки газа рециркуляционного контура к переработке при желательных давлениях.

Поток газообразного продукта, выведенный из второго реактора синтеза, обычно имеет температуру в диапазоне от 180 до 250°C, предпочтительно 200-300°C.

Пропорция метанола, изготовленного в первом и втором реакторах, может находиться в диапазоне от 30:70 до 70:30, например от 40:60 до 60:40 или 50:50.

Газовые смеси, подаваемые в первый и второй реакторы синтеза, могут быть нагреты перед подачей в реакторы. Нагревание может быть осуществлено в результате обычного теплообмена с использованием подходящего теплообменного аппарата. Если используют охлаждаемый газом конвертер (GCC), то по меньшей мере часть смеси первого или второго синтез-газа может быть нагрета в результате пропускания ее через теплообменные трубы или пластины, размещенные в пределах слоя катализатора, расположенного во втором реакторе синтеза. Предпочтительно первый и/или второй синтез-газы нагревают в газо-газовых теплообменниках при использовании газообразных продуктов из реакторов. Иная корректировка температуры подаваемых газов или газообразных продуктов может быть осуществлена с помощью обычно применяемого теплообменного аппарата. Так, потоки газообразного продукта из первого и второго реакторов синтеза могут быть охлаждены на одной или более стадиях теплообмена, например, посредством водяного или воздушного охлаждения, с конденсацией из них метанола, который может быть подходящим образом извлечен с помощью газо-жидкостных сепараторов. Охлаждение может быть проведено с полной или частичной конденсацией метанола из первого и второго потоков газообразного продукта.

Предпочтительно фактически весь метанол конденсируется из второго потока газообразного продукта. Потоки извлеченного жидкого метанола могут быть переработаны отдельно, но предпочтительно их комбинируют и пропускают на дальнейшую переработку, как, например, на одну или более, предпочтительно на две или три, стадии перегонки с получением очищенного метанольного продукта.

Поток продувочного газа предпочтительно извлекают из контура с тем, чтобы устранить накопление инертных газов, таких как азот, метан и аргон. Продувочный газ обычно содержит водород и окси-

ды углерода и может быть использован для извлечения водорода, например, абсорбцией с перепадом давления или при использовании подходящих мембран, или может быть подвергнут обработке на одной или нескольких дополнительных стадиях переработки, включающих автотермический риформинг, реакцию сдвига фаз 'вода-газ' и синтез метанола. Продувочный газ может быть извлечен из первого обедненного метанолом газа или второго обедненного метанолом газа в зависимости от того, является ли стехиометрический состав подпиточного газа богатым водородом или богатым углеродом. Предпочтительно продувочный газ извлекают из второй обедненной метанолом газовой смеси и оставшейся обедненной метанолом газовой смеси, используемой в качестве газовой смеси рециркуляционного контура.

Изобретение будет дополнительно описано посредством чертежей, где

фиг. 1 отражает способ согласно некоторому варианту осуществления настоящего изобретения, в котором применяются конвертеры aSRC и rSRC, где второй реактор работает при более высоком давлении, чем первый реактор;

фиг. 2 отражает способ согласно некоторому варианту осуществления настоящего изобретения, в котором применяются конвертеры aSRC и rSRC, где второй реактор работает при более низком давлении, чем первый реактор; и

фиг. 3 отражает способ согласно некоторому варианту осуществления настоящего изобретения, в котором применяются конвертеры aSRC и rSRC, где оба реактора работают при аналогичном давлении.

Специалистам в данной области будет ясно, что чертежи являются схематическими и что дополнительные элементы оборудования, такие как сборники для сырья, насосы, вакуумные насосы, компрессоры, компрессоры для рециркулирования газа, датчики температуры, датчики давления, клапаны сброса давления, регулировочные клапаны, регуляторы расхода, регуляторы уровня, баки-накопители, резервуары для хранения и т.п., могут быть необходимы в промышленной установке. Обеспечение такого вспомогательного оборудования не входит в объем настоящего изобретения и соответствует обычно применяемой практике в химической инженерии.

На фиг. 1 подпиточный газ линии 10, содержащий водород, монооксид углерода и диоксид углерода, объединяют с первым потоком газа рециркуляционного контура 70 и получающуюся в результате первую смесь синтез-газа пропускают по линии 14 в газо-газовый теплообменник 16, где ее нагревают посредством непрямого теплообмена с первым потоком газообразного продукта 24. Нагретую первую смесь синтез-газа подают по линии 18 на вход в парогенерирующий конвертер с осевым потоком 20, содержащий заполненные катализатором трубы 22, по которым пропускают смесь синтез-газа. Трубы охлаждаются кипящей водой под давлением. Катализатор представляет собой конкретный катализатор медь/оксид цинка/оксид алюминия. Кипящую воду под давлением подают в пространство внутри оболочки реактора, и смесь кипящей воды и пара отводят и поставляют в паросборник (не показан). Реакция синтеза метанола протекает, когда синтез-газ проходит в продольном направлении по заполненным катализатором трубам 22 с образованием первого потока газообразного продукта, содержащего метанольный пар. Первый поток газообразного продукта извлекают на выходе из первого реактора синтеза 20 и подают по линии 24 в теплообменник 16, где его частично охлаждают. Частично охлажденный газ подают по линии 26 на одну или несколько дополнительных стадий теплообмена 28 с конденсацией из него метанола. Получающуюся в результате газо-жидкостную смесь пропускают в газо-жидкостной сепаратор 30 и жидкий метанол извлекают по линии 32. Первую обедненную метанолом газовую смесь, содержащую непрореагировавшие водород и оксиды углерода, извлекают из сепаратора 30 и подают по линии 34 на первую ступень двухступенчатого циркуляционного насоса 72. Вторую ступень двухступенчатого циркуляционного насоса 72 питают вторым потоком газа рециркуляционного контура, подаваемым по линии 74. Первый обедненный метанолом газ 34 и второй газ рециркуляционного контура 74 объединяют в циркуляционном насосе 72 с получением второй смеси синтез-газа. Циркуляционный насос подвергает сжатию вторую смесь синтез-газа, которую подают из циркуляционного насоса по линии 42 в газо-газовый теплообменник 44, где ее нагревают посредством непрямого теплообмена со вторым потоком газообразного продукта 52. Нагретый второй синтез-газ подают по линии 46 на вход парогенерирующего конвертера с радиальным потоком 48, содержащего слой катализатора синтеза метанола 50, пронизанный множеством теплообменных труб, по которым пропускают кипящую воду под давлением в качестве охладителя. Несмотря на то, что отражены трубы, также могут быть использованы альтернативные теплообменные устройства, такие как пластины, по которым может быть пропущен охладитель. Катализатор представляет собой конкретный катализатор медь/оксид цинка/оксид алюминия. Кипящую воду под давлением подают в трубное пространство реактора и смесь кипящей воды и пара отводят и направляют в паросборник (не показан). Реакция синтеза метанола протекает тогда, когда синтез-газ проходит в радиальном направлении сквозь слой катализатора 50 с образованием второго потока газообразного продукта, содержащего метанольный пар. Второй поток газообразного продукта извлекают на выходе из второго реактора синтеза 48 и подают по линии 52 в теплообменник 44, где его частично охлаждают. Частично охлажденный газ подают по линии 54 на одну или несколько дополнительных стадий теплообмена 56 с конденсацией из него метанола. Получающуюся в результате газо-жидкостную смесь пропускают в газо-жидкостной сепаратор 58 и жидкий метанол извлекают по линии 64. Вторую обедненную метанолом газовую смесь извлекают из сепаратора 58 и подают по линии 60 в линию отведения продувочного газа

62, которая выводит часть газа для снижения накапливания инертных газов. Оставшуюся вторую обедненную метанолом газовую смесь в линии 36 делят с получением первого газа рециркуляционного контура 70 и второго газа рециркуляционного контура 74. Потоки сырого метанола 32 и 64 объединяют и направляют по линии 66 на дальнейшую переработку, как, например, на одну или более стадий перегонки с получением очищенного метанольного продукта.

Часть подпиточного газа может быть отведена из линии 10 по обозначенной точками линии 76 в линию 34 и/или линию 74 и подана в циркуляционный насос 72. Это может быть выполнено с тем, чтобы скорректировать производительность и, соответственно, относительные размеры первого и второго реакторов синтеза, или также может быть использовано для обогащения второго синтез-газа. В том случае, когда часть подпиточного газа 76 подают в линию 74, то для регулировки расхода может быть использован подходящий регулировочный клапан на линии 10.

На фиг. 2 двухступенчатый циркуляционный насос выполняют с возможностью получения отдельных потоков газа рециркуляционного контура. Такое устройство обеспечивает гибкость переключения давления в первом и втором реакторах синтеза. Так, на фиг. 2 подпиточный газ, подаваемый по линии 10, смешивают с первым газом рециркуляционного контура, содержащим водород, подаваемым по линии 80, с получением первой смеси синтез-газа 14. Первую смесь синтез-газа подвергают превращению в первом реакторе синтеза 20 таким же образом, как отражено на фиг. 1. Первую обедненную метанолом газовую смесь 34 смешивают со вторым газом рециркуляционного контура 82 с получением второй смеси синтез-газа 42. Вторую смесь синтез-газа подвергают превращению во втором реакторе синтеза таким же образом, как отражено на фиг. 1. Второй обедненный метанолом газ, извлеченный из газо-жидкостного сепаратора 58, подают по линии 60 в линию отведения продувочного газа 62, которая выводит часть газа для снижения накапливания инертных газов. Оставшуюся вторую обедненную метанолом газовую смесь подают на первую ступень циркуляционного насоса 72 по линии 36. Первая ступень циркуляционного насоса обеспечивает второй газ рециркуляционного контура 82, используемый в получении второй смеси синтез-газа 42. Вторая ступень циркуляционного насоса 72 обеспечивает первый поток газа рециркуляционного контура 80. Потоки сырого метанола 32 и 64 опять же объединяют и направляют по линии 66 на дальнейшую переработку, как, например, на одну или более стадий перегонки с получением очищенного метанольного продукта.

Часть подпиточного газа может быть отведена из линии 10 по обозначенной точками линии 76 в линию 34, используемую для получения второй смеси синтез-газа 42. Это может быть выполнено с тем, чтобы скорректировать производительность и, соответственно, относительные размеры первого и второго реакторов синтеза, и/или также может быть использовано для обогащения второго синтез-газа с повышением общей эффективности процесса.

На фиг. 3 два отдельных циркуляционных насоса используют для получения отдельных потоков газа рециркуляционного контура. Такое устройство обеспечивает способность эксплуатировать первый и второй реакторы при одном и том же давлении. Так, на фиг. 3 подпиточный газ, подаваемый по линии 10, смешивают с первым газом рециркуляционного контура, содержащим водород, подаваемым по линии 90, с получением первой смеси синтез-газа 14. Первую смесь синтез-газа подвергают превращению в первом реакторе синтеза 20 таким же образом, как отображено на фиг. 1. Первую обедненную метанолом газовую смесь пропускают по линии 34 в первый циркуляционный насос 92, где ее подвергают сжатию и пропускают по линии 94 для смешения со вторым газом рециркуляционного контура в линии 96 с получением второй смеси синтез-газа 42. Вторую смесь синтез-газа подвергают превращению во втором реакторе синтеза таким же образом, как отображено на фиг. 1. Второй обедненный метанолом газ, извлекаемый из газо-жидкостного сепаратора 58, подают по линии 60 в линию отведения продувочного газа 62, которая выводит часть газа для снижения накапливания инертных газов. Оставшуюся вторую обедненную метанолом газовую смесь подают по линии 36 во второй циркуляционный насос 98. Второй циркуляционный насос обеспечивает поток сжатого газа рециркуляционного контура 100, который делят с обеспечением использования первого газа рециркуляционного контура 90 в получении первой смеси синтез-газа 14, и использования второго газа рециркуляционного контура 96 в получении второй смеси синтез-газа 42. Потоки сырого метанола 32 и 64 опять же объединяют и направляют по линии 66 на дальнейшую переработку, как, например, на одну или более стадий перегонки с получением очищенного метанольного продукта.

Часть подпиточного газа может быть отведена из линии 10 по обозначенной точками линии 76 в линию 94, используемую для получения второй смеси синтез-газа 42. Это может быть выполнено с тем, чтобы скорректировать производительность и, соответственно, относительные размеры первого и второго реакторов синтеза, и/или также может быть использовано для обогащения второго синтез-газа с повышением общей эффективности процесса.

Аналогичные процессы, которые отображены на фиг. 1-3, могут быть осуществлены с заменой парогенерирующего конвертера с радиальным потоком 48 на конвертер с трубчатым охлаждением, в котором слой катализатора охлаждают посредством прямого теплообмена со вторым синтез-газом. Так, в каждом случае, второй синтез-газ может быть подан из теплообменника 44 по линии 46 в нижнюю часть конвертера с трубчатым охлаждением и пропущен по направлению вверх по множеству трубок, разме-

шенных внутри слоя катализатора. Газ нагревают в то время, когда он проходит по направлению вверх по трубам. Нагретый газ выходит из труб внутри реактора выше слоя и затем проходит вниз через слой, где он вступает в реакцию с образованием газовой смеси, содержащей метанольный пар. Газообразный продукт может быть собран и подан по линии 52 в теплообменник 44, где его охлаждают.

Изобретение дополнительно проиллюстрировано посредством следующего примера.

Пример.

Разрабатывают компьютерную модель способа согласно настоящему изобретению и сравнивают со способом, где используют один обычно применяемый циркуляционный насос, работающий либо с высоким, либо с низким коэффициентом рециркуляции. Преимущества управления процессом, где коэффициенты рециркуляции отличаются для различных реакторов, являются такими, которые представлены ниже.

1. При сравнении с процессом, который проводят при высоком коэффициенте рециркуляции, настоящее изобретение позволяет достигать аналогичных эффективности и преимуществ катализатора и подачи исходного материала в результате более высокой эффективности энергопотребления и меньшего размера системы труб и оборудования технологического контура.

2. При сравнении с процессом, который проводят при низком коэффициенте рециркуляции, настоящее изобретение позволяет достигать более высоких эффективности и преимуществ катализатора и подачи исходного материала. Оно обеспечивает преимущества в результате проведения процесса при более низком давлении с достижением аналогичной эффективности подачи исходного материала.

Если процесс согласно патенту US 7790775, который проводят с помощью двух парогенерирующих конвертеров с радиальным потоком при мольном коэффициенте рециркуляции 3,38, сравнивают с процессом фиг. 1, который проводят при мольном коэффициенте рециркуляции 0,55 в случае парогенерирующего конвертера с осевым потоком и 2,50 в случае парогенерирующего конвертера с радиальным потоком, то получают следующие цифры:

Комплектация оборудования	Сравнительный Пример	Фигура 1
Производительность, метр тонн/сутки	5500	5500
Получение метанола	rSRC 50% и rSRC 50%	60% aSRC и 40% rSRC
Общий катализатор, м <sup>3</sup>	182,8	159,6
Давление в реакторе, бар абс	76,0/80,0	76,0/80,0
Общее тепло, отводимое из конвертеров в качестве пара, МВт	148,05	167,53
Мощность циркуляционного насоса, МВт	10,05	5,61 (2 ступени вместе)
Мощность компрессора для сингаза, МВт	9,21	9,21
Общая Мощность Компрессора, МВт	19,26	14,82

Преимущество настоящего изобретения состоит в том, что требуется более низкий объем катализатора, достигается большая генерация пара и требуется более низкая мощность сжатия. В соответствии с этим настоящее изобретение также может обеспечивать значительную экономию затрат на оборудование и энергопотребления.

Композиции, температуры и давления для потоков, отраженных на фиг. 1, приведены в следующих таблицах.

Поток	10	14	18	24	32	34	42	46
Давление МПа (абс)	7,7	7,7	7,6	7,4	7,1	7,1	8,2	8,1
Температура °С	120	93	225	255	45	45	55	240
Расход кнм <sup>3</sup> /час (пар)	520	811	811	613		512	1521	1521
Расход Тонна/час (жидкость)					142,8			
Композиция % мольн.								
H <sub>2</sub> O	0,5	0,3	0,3	0,3	1,8	0,0	0,0	0,0
H <sub>2</sub>	67,6	73,4	73,4	65,0	0,4	77,7	81,8	81,8
CO	29,4	19,7	19,7	9,7	0,3	11,6	5,5	5,5
CO <sub>2</sub>	1,9	1,6	1,6	2,3	0,8	2,6	1,5	1,5
CH <sub>3</sub> OH	0,0	0,2	0,2	16,4	96,4	0,7	0,6	0,6
Инертные газы	0,7	4,8	4,8	6,3	0,2	7,5	10,5	10,5

Поток	52	60	62	64	70	74	76
Давление МПа (абс)	8,0	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7
Температура °С	270	45	45	45	45	45	120
Расход кнм <sup>3</sup> /час (пар)	1399	1326	26		291	1009	0
Расход Тонна/час (жидкость)				98,0			
Композиция % мольн.							
H <sub>2</sub> O	0,7	0,0	0,0	13,1	0,0	0,0	0,5
H <sub>2</sub>	79,5	83,9	83,9	0,4	83,9	83,9	67,6
CO	2,3	2,5	2,5	0,1	2,5	2,5	29,4
CO <sub>2</sub>	1,0	1,0	1,0	0,3	1,0	1,0	1,9
CH <sub>3</sub> OH	5,0	0,6	0,6	85,9	0,6	0,6	0,0
Инертные газы	11,4	12,0	12,0	0,3	12,0	12,0	0,7

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ синтеза метанола, включающий в себя стадии:

- (i) пропускание первой смеси синтез-газа, содержащей подпиточный газ и первый поток газа рециркуляционного контура, через первый реактор синтеза, содержащий охлажденный катализатор синтеза метанола, с получением первого потока газообразного продукта,
- (ii) извлечение метанола из первого потока газообразного продукта с получением посредством этого первой обедненной метанолом газовой смеси,

(iii) объединение первой обедненной метанолом газовой смеси со вторым потоком газа рециркуляционного контура с получением второй смеси синтез-газа,

(iv) пропускание второй смеси синтез-газа через второй реактор синтеза, содержащий охлажденный катализатор синтеза метанола, с получением второго потока газообразного продукта,

(v) извлечение метанола из второго потока газообразного продукта с получением посредством этого второй обедненной метанолом газовой смеси и

(vi) получение первого и второго потоков газа рециркуляционного контура из второй обедненной метанолом газовой смеси,

где первый реактор синтеза имеет более высокую теплопередачу на кубический метр катализатора, чем второй реактор синтеза, коэффициент рециркуляции первого потока газа рециркуляционного контура с получением первой смеси синтез-газа находится в диапазоне от 0,1:1 до 1:1, и коэффициент рециркуляции второго потока газа рециркуляционного контура с получением второй смеси синтез-газа находится в диапазоне от 1,1:1 до 6:1, где коэффициент рециркуляции представляет собой мольное соотношение потоков рециркулируемого по контуру газа к подпиточному газу, которые образуют смеси синтез-газа, подаваемые в первый и второй реакторы синтеза.

2. Способ по п.1, где коэффициент рециркуляции потока газа рециркуляционного контура с получением второй смеси синтез-газа находится в диапазоне от 1,5:1 до 6:1, предпочтительно от 2:1 до 6:1.

3. Способ по п.1 или 2, где подпиточный газ содержит монооксид углерода в диапазоне 20-35 об.%.  
4. Способ по любому из пп.1-3, где потоки газа рециркуляционного контура циркулируют посредством двухступенчатого циркуляционного насоса, содержащего первую ступень и вторую ступень, или, альтернативно, посредством двух отдельных циркуляционных насосов, предпочтительно, где потоки газа рециркуляционного контура циркулируют посредством двух циркуляционных насосов, расположенных либо в одном корпусе, имеющем одно впускное отверстие и два выпускных отверстия при различных давлениях, либо в одном корпусе, имеющем два впускных отверстия при различных давлениях и одно выпускное отверстие, либо в двух отдельно взятых корпусах.

5. Способ по п.4, где циркуляционный насос включает в себя первую ступень и вторую ступень, где первую ступень питают первой обедненной метанолом газовой смесью, а вторую ступень питают вторым потоком газа рециркуляционного контура, и первую обедненную метанолом газовую смесь и второй поток газа рециркуляционного контура объединяют в циркуляционном насосе с обеспечением второго синтез-газа.

6. Способ по п.5, где обедненные метанолом газы, подаваемые в циркуляционный насос, обогащают порцией подпиточного газа.

7. Способ по п.4, где циркуляционный насос включает в себя первую ступень и вторую ступень, где первая ступень питается вторым потоком обедненного метанолом газа минус какой-либо продувочный газ, и производит два отдельных потока газа рециркуляционного контура; один из первой ступени циркуляционного насоса, который объединяют с первой обедненной метанолом газовой смесью и подают во второй реактор синтеза, и один из второй ступени циркуляционного насоса, который подают в первый реактор синтеза.

8. Способ по п.7, где первая обедненная метанолом газовая смесь содержит часть подпиточного газа.

9. Способ по п.4, где используют два отдельно взятых циркуляционных насоса, где первый циркуляционный насос питают первой обедненной метанолом газовой смесью и второй циркуляционный насос питают потоком второй обедненной метанолом газовой смеси минус какой-либо поток продувочного газа, где продукт второго циркуляционного насоса разделяют на первый и второй потоки газа рециркуляционного контура и второй поток газа рециркуляционного контура смешивают с продуктом первого циркуляционного насоса, представляющим собой поток первого обедненного метанолом газа.

10. Способ по п.9, где продукт первого циркуляционного насоса, представляющий собой поток первого обедненного метанолом газа, разбавляют порцией подпиточного газа.

11. Способ по любому из пп.1-10, где первый реактор синтеза содержит катализатор синтеза метанола, размещенный в трубах, которые охлаждаются водой под давлением, и второй реактор синтеза содержит неподвижный слой катализатора синтеза метанола, который охлаждается в результате теплообмена либо с водой под давлением, либо со смесью синтез-газа, выбираемой из первой смеси синтез-газа и второй смеси синтез-газа.

12. Способ по любому из пп.1-11, где первый реактор синтеза представляет собой парогенерирующий конвертер с осевым потоком (aSRC).

13. Способ по любому из пп.1-12, где второй реактор синтеза выбирают из парогенерирующего конвертера с радиальным потоком, конвертера с трубчатым охлаждением, охлаждаемого газом конвертера или реактора с режимом охлаждением.

14. Способ по любому из пп.1-13, где катализаторы синтеза метанола представляют собой медьсодержащие катализаторы синтеза метанола, предпочтительно композиции, содержащие медь, оксид цинка и оксид алюминия.

15. Способ по любому из пп.1-14, где синтез метанола в первом и втором реакторах проводят при

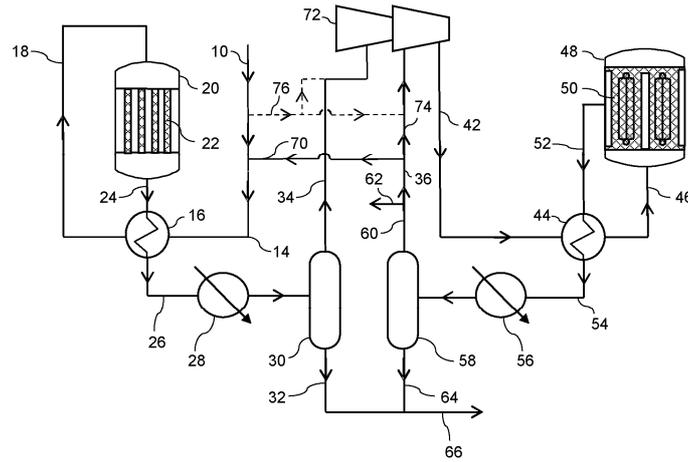
давлениях в диапазоне от 20 до 120 бар абс. и температурах в диапазоне от 130 до 350°C.

16. Способ по п.15, где давление во втором реакторе синтеза выше давления в первом реакторе синтеза.

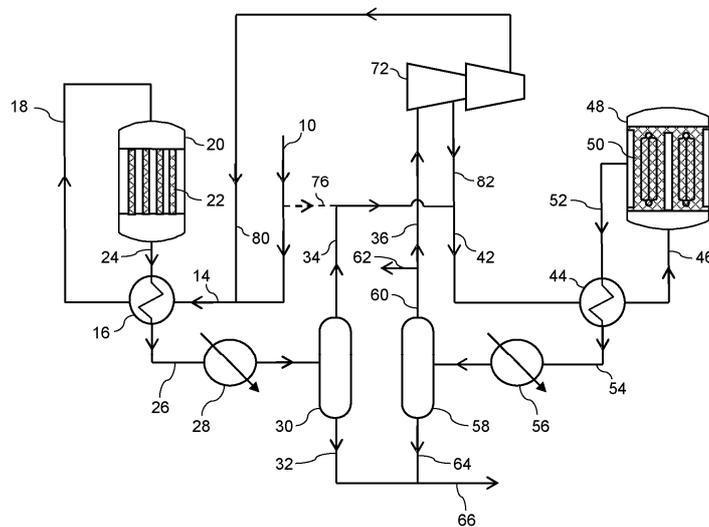
17. Способ по любому из пп.1-16, где смеси газов, подаваемые в первый и/или во второй реакторы синтеза, нагревают в газо-газовых теплообменниках при использовании газообразных продуктов из реакторов.

18. Способ по любому из пп.1-17, где потоки газообразного продукта из первого и второго реакторов синтеза охлаждают на одной или нескольких стадиях теплообмена с конденсацией из них метанола.

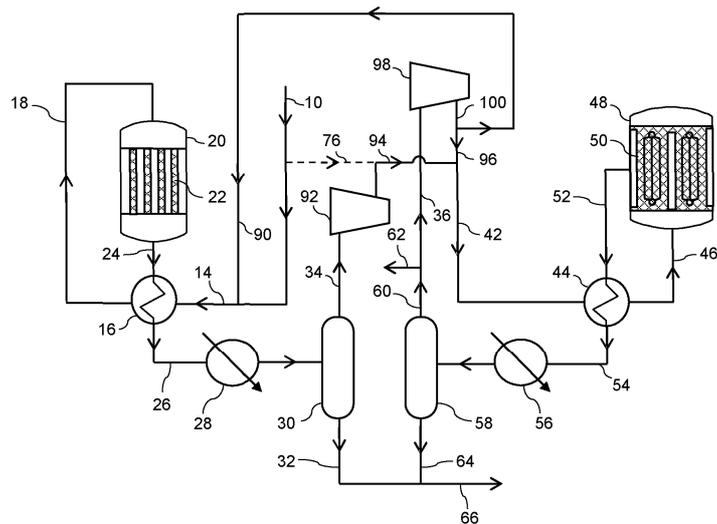
19. Способ по любому из пп.1-18, где поток продувочного газа извлекают из второй обедненной метанолом смеси газов и используют для извлечения водорода или подвергают обработке на одной или нескольких дополнительных стадиях переработки, включающих в себя автотермический риформинг, реакцию сдвига фаз "вода-газ" и синтез метанола.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

