

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039241**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.12.22

(51) Int. Cl. **C07C 29/151 (2006.01)**
C07C 31/04 (2006.01)

(21) Номер заявки
202092564

(22) Дата подачи заявки
2019.04.16

(54) СПОСОБ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

(31) **1808019.2**

(56) WO-A1-2013144041
WO-A1-2016180812

(32) **2018.05.17**

(33) **GB**

(43) **2021.04.30**

(86) **PCT/GB2019/051075**

(87) **WO 2019/220073 2019.11.21**

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

(72) Изобретатель:
Эрли Саймон Роберт (GB), Тёрнбулл
Дэвид МакГрегор (NZ)

(74) Представитель:
Угрюмов В.М., Лыу Т.Н., Гизатуллин
Ш.Ф., Гизатуллина Е.М.,
Строкова О.В., Христофоров А.А.,
Костюшенкова М.Ю., Лебедев В.В.,
Парамонова К.В. (RU)

(57) Предложен способ синтеза метанола, включающий стадии (i) подачи подаваемого газа, содержащего подпиточный газ, содержащий водород и диоксид углерода, в контур синтеза метанола, (ii) извлечения смеси газообразного продукта, содержащей метанол, из контура синтеза метанола, (iii) охлаждения смеси газообразного продукта до температуры ниже точки росы для конденсации метанола-сырца, (iv) отделения метанола-сырца от смеси непрореагировавших газов, (v) подачи части смеси непрореагировавших газов в контур синтеза метанола и (vi) извлечения части смеси непрореагировавших газов в виде потока продувочного газа, отличающийся тем, что метанол-сырец и часть продувочного газа приводят в контакт в отгоночной колонне для отгонки растворенных газов из метанола-сырца с получением таким образом отогнанного метанола-сырца и обогащенной газовой смеси и что по меньшей мере часть обогащенной газовой смеси подают в контур синтеза метанола.

B1

039241

039241

B1

Настоящее изобретение относится к способу синтеза метанола.

Синтез метанола обычно осуществляют путем подачи в реактор синтеза синтез-газа, содержащего водород и монооксид углерода и/или диоксид углерода, при повышенных температуре и давлении через один или более слоев катализатора синтеза метанола, который часто представляет собой медьсодержащую композицию. Метанол-сырец обычно извлекают путем охлаждения потока газообразного продукта до температуры ниже точки росы и отделения продукта в форме жидкости. Метанол-сырец, как правило, очищают отгонкой. Способ часто реализуют с применением контура: таким образом непрореагировавший газ можно вернуть в реактор синтеза вместе с подаваемым газом через циркуляционный насос. Свежий синтез-газ, называемый подпиточным газом, добавляют к рециркуляционному непрореагировавшему газу с получением потока подаваемого газа. Чтобы предотвратить накопление инертных газов в контуре, из потока циркуляционного газа часто отбирают продувочный поток.

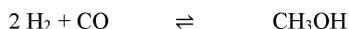
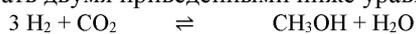
Метанол-сырец обычно содержит растворенные газы, включая диоксид углерода, которые отделяют в процессе очистки.

В патенте WO 2013/144041 описан способ получения метанола путем (i) подачи сырья, содержащего диоксид углерода; и, по меньшей мере, части первого рециркуляционного потока газа, содержащего диоксид углерода и водород, в реактор с получением газообразного сырья с молярным соотношением водород:диоксид углерода в диапазоне 2-18:1; (ii) приведения газообразного сырья в контакт с катализатором при температуре 200-300°C и давлении 40-200 бар с получением, таким образом, выходящего потока, содержащего метанол, воду, монооксид углерода, диоксид углерода и водород; (iii) охлаждения выходящего потока; (iv) выполнения стадии разделения указанного выходящего потока, в ходе которой, по меньшей мере, часть второго рециркуляционного потока газа необязательно добавляют к указанному выходящему потоку, содержащему метанол, до и/или во время указанной стадии разделения, причем на стадии разделения метанол и воду отделяют от неконденсируемых компонентов, с формированием таким образом метанолсодержащего потока продукта и первого рециркуляционного потока газа; (v) отгонки потока метанолсодержащего продукта с использованием потока водорода с получением таким образом потока очищенного метанольного продукта и второго рециркуляционного потока газа; и (vi) подачи, по меньшей мере, части первого рециркуляционного потока газа на стадию (i) и, по меньшей мере, части второго рециркуляционного потока газа на стадии (i) и/или (iv). Поток водорода на стадии (v) и/или водородное сырье на стадии (i) предпочтительно представляют собой потоки свежего водорода, выбранного из группы, состоящей из водорода, полученного методом парового риформинга природного газа, диссоциации углеводородов и электролиза. Наиболее предпочтительно, чтобы поток водорода стадии (v) и/или подаваемый водород стадии (i) представляли собой водород из источника влажного водорода, который получают методом электролиза водных растворов.

В связи с применением потока свежего водорода и, в частности, источника влажного водорода для отгонки метанола-сырца способ, описанный в патенте WO 2013/144041, обременяется дополнительными капитальными и эксплуатационными расходами, или его необходимо реализовать в непосредственной близости от существующего источника водорода. Оказалось, что благодаря применению части продувочного газа можно поддерживать эффективность отгонки растворенных газов, включая диоксид углерода, из метанола-сырца, что приводит к снижению требований способа в отношении диоксида углерода и упрощает повышение производительности способа получения метанола.

Соответственно, в изобретении предложен способ синтеза метанола, включающий стадии (i) подачи подаваемого газа, содержащего подпиточный газ, содержащий водород и диоксид углерода, в контур синтеза метанола, (ii) извлечения смеси газообразного продукта, содержащей метанол, из контура синтеза метанола, (iii) охлаждения смеси газообразного продукта до температуры ниже точки росы для конденсации метанола-сырца, (iv) отделения метанола-сырца от непрореагировавшей газовой смеси, (v) подачи части непрореагировавшей газовой смеси в контур синтеза метанола и (vi) извлечения части смеси непрореагировавших газов в виде потока продувочного газа, отличающийся тем, что метанол-сырец и часть продувочного газа приводят в контакт в отгоночной колонне для отгонки растворенных газов из метанола-сырца с получением таким образом отогнанного метанола-сырца и обогащенной газовой смеси и что, по меньшей мере, часть обогащенной газовой смеси подают в контур синтеза метанола.

Синтез метанола можно описать двумя приведенными ниже уравнениями:



Существуют две стехиометрические величины, которые обычно используют для описания пропорций реагентов, подаваемых в реактор синтеза метанола. Они обозначаются как R и Z и могут быть определены по молярным концентрациям компонентов в синтез-газе следующим образом:

$$R = ([\text{H}_2] - [\text{CO}_2]) / ([\text{CO}] + [\text{CO}_2])$$

$$Z = [\text{H}_2] / (2[\text{CO}] + 3[\text{CO}_2])$$

Кроме того, для реакции синтеза метанола часто полезно определить значение S; которое представляет собой сумму $\text{Hm}^3/\text{ч H}_2 + \text{Hm}^3/\text{ч CO}$ в синтез-газе. Затем S, Z и R можно связать с помощью уравнения:

Максимальный выход метанола ($\text{Нм}^3/\text{ч}$) = $Z \cdot S / (R + 1)$ для $Z \leq 1$

Максимальный выход метанола ($\text{Нм}^3/\text{ч}$) = $S / (R + 1)$ для $Z > 1$

Идеальная стехиометрическая смесь образуется при наличии достаточного количества водорода для конвертации всех оксидов углерода в метанол. Это происходит при $R=2$ и $Z=1$. Однако различные технологии получения синтез-газа дают различные синтез-газы, имеющие различные пропорции реагентов.

Подпиточный газ, иногда называемый свежим синтез-газом, как правило, содержит водород, монооксид углерода и диоксид углерода, но в некоторых способах он может состоять из водорода и диоксида углерода или водорода и монооксида углерода.

Подпиточный газ в настоящем изобретении может быть получен любым известным способом, включая способы, включающие одну или более стадий из парового риформинга, частичного окисления, автотермического риформинга и газификации. Однако настоящее изобретение также можно применять в способах синтеза метанола, в которых применяют реакционноспособные синтез-газы. Под "реакционноспособными синтез-газами" подразумевается синтез-газ, содержащий водород, монооксид углерода и диоксид углерода, причем отношение (по объему) монооксида углерода к диоксиду углерода обычно составляет $\geq 2:1$, предпочтительно $\geq 5:1$. В настоящем способе подпиточный газ предпочтительно представляет собой газ, полученный способами, включая паровой риформинг и/или автотермический риформинг природного газа, или посредством газификации угля или биомассы.

В способах парового риформинга подпиточный газ может быть получен посредством парового риформинга какого-либо углеводорода, такого как природный газ, с использованием пара и необязательно диоксида углерода в установке парового риформинга с огневым нагревателем, в которой заполненные катализатором трубы нагревают снаружи посредством сжигания топливного газа на воздухе с образованием синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода. В альтернативном варианте осуществления подпиточный газ можно получить путем комбинированного процесса риформинга какого-либо углеводорода, такого как природный газ, включая первичный риформинг первой фракции углеводорода и пара в установке первичного парового риформинга и вторичный риформинг второй фракции углеводорода при объединении с продуктом установки первичного риформинга с кислородсодержащим газом в установке автотермического риформинга. Преимущество последнего заключается в том, что значение R можно изменять приблизительно до 2,0, но для его реализации требуется источник кислородсодержащего газа.

Подпиточный газ перед подачей в контур синтеза метанола, как правило, охлаждают для конденсации пара, который отделяют от подпиточного газа с помощью традиционного оборудования для отделения конденсата. Конденсат можно использовать для получения пара для парового риформинга. Затем подпиточный газ можно сжать до давления контура с использованием компрессора синтез-газа и подать в контур синтеза метанола.

Может быть желательно увеличить содержание диоксида углерода в подаваемом газе и таким образом снизить значения R и Z путем добавления потока диоксида углерода к подпиточному газу. Можно использовать любой источник диоксида углерода. Например, подаваемый газ может содержать поток газообразного диоксида углерода, отобранный из секции регенерации CO_2 установки по производству аммиака или отделенный от дымового топочного газа. Источником дымового газа может являться бойлер, огневой нагреватель или установка парового риформинга с огневым нагревателем. Обычно можно ожидать, что добавление диоксида углерода в контур синтеза метанола приведет к снижению производительности катализатора синтеза метанола, что потребует увеличения объема катализатора. Однако заявитель неожиданно обнаружил, что объединение добавленного диоксида углерода с обогащенной газовой смесью, которая содержит водород, повышает производительность по метанолу в способе без необходимости увеличения объема катализатора.

Композиция подаваемой газовой смеси в контур синтеза метанола предпочтительно составляет 10-20 мол.% монооксида углерода, 0,5-10 мол.% диоксида углерода, 55-85% водорода, а остальное - один или более инертных газов. Значение R подаваемого газа (до добавления обогащенного газа) предпочтительно составляет 1,95-2,05, а значение Z предпочтительно составляет 0,95-1,05.

Можно использовать любой контур синтеза метанола. Контур синтеза метанола соответственно содержит один или более реакторов синтеза метанола, например первый, второй и необязательно третий реакторы синтеза метанола, каждый из которых содержит слой катализатора синтеза метанола, расположенные последовательно и/или параллельно, таким образом, каждый из них производит потоки газообразного продукта, содержащие метанол. Таким образом, контур синтеза метанола может содержать один, два или более реакторов синтеза метанола, каждый из которых содержит слой катализатора синтеза метанола, причем в каждый из них подают подаваемый газ, содержащий водород и диоксид углерода, причем каждый из них производит газовую смесь, содержащую метанол. Полученную смесь газообразного продукта, содержащую метанол, извлекают по меньшей мере из одного реактора синтеза метанола. Метанол извлекают из одной или более смесей газообразного продукта. Это может осуществляться путем охлаждения одного или более потоков газообразного метанольного продукта до температуры ниже точки росы, конденсации метанола и отделения сырого жидкого метанольного продукта от непрореагировавших газов.

Можно использовать традиционное теплообменное оборудование и оборудование для сепарации газа и жидкости. Особенно подходящий теплообменный аппарат включает газо-газовый теплообменник, в котором подаваемую газовую смесь для реактора синтеза метанола применяют для охлаждения потока газообразного метанольного продукта из этого реактора. Потоки газообразного метанольного продукта можно очищать отдельно или можно объединять до охлаждения и/или отделения сырого жидкого метанольного продукта.

После отделения сырого жидкого метанольного продукта от одного или более потоков газообразного метанольного продукта образуется смесь непрореагировавших газов. Часть смеси непрореагировавших газов возвращают в качестве рециркуляционного или циркуляционного потока газа в один или более реакторов синтеза метанола. Непрореагировавший газ, отделенный от смеси газообразного продукта, извлеченной из одного реактора синтеза метанола, может быть возвращен в тот же самый или другой реактор синтеза метанола. Смесь непрореагировавших газов содержит водород, монооксид углерода и диоксид углерода, поэтому ее можно использовать для получения дополнительного количества метанола. Рециркуляционный поток газа можно извлечь по меньшей мере из одного из потоков газообразного метанольного продукта и рециркулировать по меньшей мере в один из реакторов синтеза метанола. При наличии более чем одного рециркуляционного потока газа эти потоки можно рециркулировать в один или более реакторов синтеза метанола по отдельности, или их можно объединить и подать в один или более реакторов синтеза метанола.

Реактор синтеза метанола в контуре синтеза метанола может представлять собой неохлаждаемый адиабатический реактор. В альтернативном варианте осуществления реактор синтеза метанола можно охлаждать путем теплообмена с синтез-газом, например в квенч-реакторе или в реакторе, выбранном из конвертера с трубчатым охлаждением или конвертера с газовым охлаждением. В альтернативном варианте осуществления реактор синтеза метанола можно охлаждать кипящей водой под давлением, например в конвертере с осевым восходящим потоком пара или конвертере с радиальным восходящим потоком пара.

В адиабатическом реакторе синтез-газ может проходить в осевом, радиальном или осевом и радиальном направлении через неподвижный слой катализатора синтеза метанола в форме твердых частиц. Экзотермический характер реакций синтеза метанола приводит к увеличению температуры реакционных газов. Таким образом, желательно, чтобы температура на входе в слой была ниже, чем в системах с охлаждаемыми реакторами, чтобы избежать перегрева катализатора, что может отрицательно сказаться на селективности и сроке службы катализатора. В альтернативном варианте осуществления можно применять охлаждаемый реактор, в котором для сведения к минимуму или регулирования температуры можно применять теплообмен с охлаждающей средой внутри реактора. Существует ряд типов охлаждаемых реакторов, которые можно использовать в данной ситуации. В одной конфигурации неподвижный слой катализатора в форме твердых частиц охлаждают с помощью трубок или пластин, через которые проходит охлаждающая теплообменная среда. В другой конфигурации катализатор помещен в трубы, вокруг которых проходит охлаждающая теплообменная среда. Реакторы синтеза метанола можно охлаждать с помощью подаваемого газа или кипящей воды, как правило, под давлением. Например, реактор синтеза метанола может представлять собой конвертер с осевым восходящим потоком пара, конвертер с радиальным восходящим потоком пара, конвертер с газовым охлаждением или конвертер с трубчатым охлаждением.

В конвертере с осевым восходящим потоком пара (aSRC) синтез-газ, как правило, проходит в осевом направлении через вертикальные трубы, заполненные катализатором, которые охлаждаются посредством теплообмена с кипящей водой под давлением, протекающей в межтрубном пространстве. Катализатор может обеспечиваться в гранулированной форме непосредственно в трубах или может обеспечиваться в одном или более цилиндрических контейнерах, которые направляют поток синтез-газа в радиальном и осевом направлениях для интенсификации теплопередачи. Указанные содержащиеся катализаторы и их применение в синтезе метанола описаны в патенте США № US8785506. Особенно подходящим средством отвода тепла от катализатора являются конвертеры с восходящим потоком пара, в которых катализатор находится в трубах, охлаждаемых кипящей водой под давлением.

В конвертере с радиальным восходящим потоком пара (rSRC) синтез-газ, как правило, проходит в радиальном направлении (внутри или наружу) через слой катализатора в виде твердых частиц, который охлаждают посредством множества труб или пластин, через которые в качестве охлаждающей среды подают кипящую воду под давлением. Такие реакторы известны и описаны, например, в патенте США № US4321234. Они обеспечивают более низкий перепад давления, чем конвертеры aSRC, но имеют более сложную внутреннюю конструкцию.

В конвертере с трубчатым охлаждением (TCC) слой катализатора охлаждают путем пропускания синтез-газа через трубы с открытыми торцами, расположенные внутри слоя, и выпуска нагретого газа в пространство над катализатором в межтрубном пространстве реактора. Затем нагретый газ может пропускаться непосредственно через слой катализатора без выхода из конвертера. Конвертер TCC может обеспечивать недостаточную площадь охлаждения для ряда композиций синтез-газа, и его можно использовать в широком диапазоне условий. В качестве альтернативы конвертеру TCC для охлаждения слоя

катализатора можно использовать конвертер с газовым охлаждением (GCC), в котором синтез-газ пропускают через трубы или пластины по принципу теплообменника. В этом случае нагретый синтез-газ отводится из конвертера и затем возвращается обратно в слой катализатора. Пример конвертера GCC описан в патенте США № US 5827901.

В альтернативном варианте осуществления реактор синтеза метанола может представлять собой квенч-реактор, в котором один или более неподвижных слоев катализатора синтеза метанола в виде твердых частиц охлаждают с помощью смеси синтез-газа, которую вводят в реактор внутрь слоев или между слоями. Такие реакторы описаны, например, в патенте США № US 4411877.

В способе, включающем первый и второй реакторы синтеза метанола, первый реактор синтеза метанола предпочтительно охлаждают кипящей водой, например, в конвертере с осевым восходящим потоком пара или конвертере с радиальным восходящим потоком пара, более предпочтителен конвертер с осевым восходящим потоком пара. Второй реактор синтеза метанола может представлять собой конвертер с радиальным восходящим потоком пара. Такие конструкции особенно подходят для настоящего изобретения из-за эксплуатационных характеристик этих реакторов и их способности работать с различными подаваемыми газовыми смесями. В альтернативном варианте осуществления второй реактор синтеза метанола может охлаждаться с помощью синтез-газа, содержащего водород и диоксид углерода. Соответственно второй реактор синтеза метанола может представлять собой охлаждаемый реактор, выбранный из конвертера с трубчатым охлаждением (TCC) и конвертера с газовым охлаждением (GCC). Конвертер с трубчатым охлаждением предпочтителен из-за его более простой конструкции. При наличии третьего реактора синтеза метанола его предпочтительно охлаждать кипящей водой. В этом случае третий реактор синтеза метанола может подходящим образом представлять собой конвертер с восходящим потоком пара, выбранный из конвертера с осевым восходящим потоком пара и конвертера с радиальным восходящим потоком пара, причем наиболее предпочтительным является конвертер с осевым восходящим потоком пара. Первый и второй реакторы синтеза метанола могут быть соединены последовательно, и в этом случае синтез-газ, подаваемый во второй реактор синтеза метанола, содержит, по меньшей мере, часть потока газообразного метанольного продукта, извлеченного из первого реактора синтеза метанола. В такой конструкции предпочтительно, чтобы синтез-газ, подаваемый во второй реактор синтеза метанола, содержал весь поток газообразного метанольного продукта, извлеченный из первого реактора синтеза метанола. Катализаторы синтеза метанола в каждом из реакторов синтеза метанола могут быть одними и теми же или разными.

Катализаторы синтеза метанола предпочтительно представляют собой медьсодержащие катализаторы синтеза метанола, которые доступны в продаже. В частности, катализаторы синтеза метанола представляют собой один или более катализаторов на основе оксида меди/оксида цинка/оксида алюминия в виде твердых частиц, которые могут содержать один или более промоторов. Особенно подходящими катализаторами являются катализаторы на основе оксида меди/цинка/оксида алюминия с промотором на основе Mg, как описано в патенте США № US 4788175.

Синтез метанола можно осуществлять в реакторах синтеза метанола при давлениях в диапазоне от 10 до 120 бар абс. и при температурах в диапазоне от 130 до 350°C. Давление на входах реактора предпочтительно составляет 50-100 бар абс., более предпочтительно 70-90 бар абс. Температура синтез-газа на входах реактора предпочтительно находится в диапазоне 200-250°C, а на выходах - предпочтительно в диапазоне 230-280°C.

Часть смеси непрореагировавших газов, подпитывающая рециркуляционный поток газа для синтеза метанола, как правило, находится под более низким давлением, чем подпиточный газ, и поэтому предпочтительно рециркуляционный поток газа компримируют с помощью одного или более компрессоров или циркуляционных насосов. Полученный сжатый рециркуляционный поток газа можно смешивать с подпиточным газом, или подаваемым газом, или обогащенной газовой смесью с получением сырья для одного или более реакторов синтеза метанола в контуре синтеза метанола.

Коэффициенты рециркуляции для формирования газовых смесей, подаваемых в один или более реакторов синтеза метанола, могут находиться в диапазоне от 0,5:1 до 5:1, предпочтительно от 1:1 до 3:1. Под термином "коэффициент рециркуляции" подразумевается молярное соотношение расходов рециркуляционного потока газа и потока подпиточного газа, в результате которого формируются газовые смеси, подаваемые в один или более реакторов синтеза метанола.

Часть смеси непрореагировавших газов, отделенная от жидкого метанола-сырца, удаляют из контура в виде потока продувочного газа. Поток продувочного газа можно удалять непрерывно или периодически, чтобы предотвратить нежелательное накопление инертных газов, таких как азот, аргон и метан, в контуре синтеза. Поток продувочного газа можно извлекать из отделенных непрореагировавших газов до или после компримирования в циркуляционном насосе. Потоки продувочного газа, особенно в способах, в которых в качестве источника подпиточного газа применяют паровой риформинг, обогащены водородом. Продувочный поток предпочтительно содержит 50-90 об.% водорода и один или более газов из монооксида углерода, диоксида углерода, азота, аргона и метана.

Часть потока продувочного газа используют для отгонки или удаления растворенных газов из отделенного жидкого метанола-сырца. Растворенные газы соответствующим образом удаляют в отгонной

колонне, включающей один или более дегазаторов, в которые подают поток жидкого метанола-сырца и отдувочный газ. Жидкий метанол-сырец и часть продувочного газа можно непрерывно подавать в отгонную колонну и приводить их в этой колонне в контакт друг с другом по противоточной или прямоточной схеме для удаления растворенных газов из метанола-сырца. В альтернативном варианте осуществления жидкий метанол-сырец в отгонной колонне можно барботировать с помощью части продувочного газа. Соответственно метанол-сырец и часть потока продувочного газа можно подавать в промежуточный испарительный сосуд, расположенный ниже по потоку от газожидкостного сепаратора и перед установкой очистки, где их приводят в контакт друг с другом для удаления растворенных газов из метанола-сырца и получения отогнанного метанола-сырца.

В настоящем изобретении часть продувочного газа подают в отгонную колонну. Под "частью продувочного газа" понимают собственно часть продувочного газа или газ, полученный из продувочного газа. Таким образом, в одной конструкции для отгонки растворенных газов из метанола-сырца используют часть собственно потока продувочного газа, содержащего водород и оксиды углерода. Используемая часть может составлять 10-90 об.% от потока продувочного газа. Оставшуюся часть удаляют, чтобы снизить накопление инертных газов в контуре. Хотя часть потока продувочного газа можно подавать непосредственно в отгонную колонну, может потребоваться увеличить или уменьшить содержание водорода в газе, который подают в отгонную колонну. Таким образом, в другой конструкции, по меньшей мере, часть потока продувочного газа разделяют на поток обогащенного водородом газа и поток обедненного водородом газа и в отгонную колонну подают, по меньшей мере, часть потока обогащенного водородом газа или потока обедненного водородом газа. В такой конструкции весь продувочный газ предпочтительно подвергают стадии разделения. Часть или весь поток обогащенного водородом газа или обедненного водородом газа можно подавать в отгонную колонну. Разделение обогащенных водородом и обедненных водородом потоков газа можно осуществлять с использованием известного оборудования для разделения, такого как мембранный сепаратор водорода, или установка адсорбции при переменном давлении, или система разделения в холодильной камере. С помощью этих методов можно извлекать более 50% водорода, присутствующего в продувочном газе. В предпочтительной конструкции поток обогащенного водородом газа извлекают из продувочного газа, при этом поток обогащенного водородом газа используют для отгонки растворенных газов из метанола-сырца.

Использование обогащенного водородом газа вместо продувочного газа позволяет повторно использовать отделенные оксиды углерода и метан в потоке обедненного водородом газа при генерировании подпиточного газа и сводит к минимуму количество инертных газов, возвращенных в контур, и, таким образом, передаваемых на стадию очистки. Желательно, чтобы обогащенный водородом газ, извлеченный из потока продувочного газа, содержал >95 об.% H_2 .

Обедненный водородом газ, который, как правило, будет содержать оксиды углерода и метан, можно использовать в качестве топлива. Например, обедненный водородом газ можно сжигать с выработкой тепла в установке парового риформинга с огневым нагревателем. В альтернативном варианте осуществления в случае низкого содержания азота и аргона в обедненном водородом газе его часть можно подавать на стадию генерации синтез-газа в качестве сырья для формирования части подпиточного газа. Однако предпочтительно по меньшей мере 50 об.% обедненного водородом газа сжигают в качестве топлива для регулирования накопления инертных газов. Если для отделения обогащенного водородом потока используют мембрану, обедненный водородом поток будет находиться под давлением, которое позволяет направлять его для использования в составе углеводородного сырья для риформинга без дополнительного компримирования. Если для отделения обогащенного водородом потока используют систему абсорбции при переменном давлении, обедненный водородом поток будет находиться под низким давлением, как правило 2-5 бар абс., и, следовательно, он лучше подходит для применения в качестве топливного газа.

Продукты из отгонной колонны представляют собой отогнанный жидкий метанол-сырец и обогащенную газовую смесь, содержащую водород и газы, отогнанные из метанола-сырца. Отогнанные газы включают в себя диоксид углерода, который вместе с водородом в обогащенной газовой смеси возвращают в контур синтеза метанола в качестве источника дополнительного метанола. Обогащенную газовую смесь можно добавлять в контур синтеза метанола в любой точке. Например, обогащенную газовую смесь можно объединить с подпиточным газом до или после добавления какого-либо потока газообразного диоксида углерода или можно добавить к комбинации подаваемого газа и рециркуляционного потока газа в контуре. Обогащенную газовую смесь можно добавлять в контур до или после компримирования, например, ее можно подавать на всас или в межступенчатую секцию компрессора синтез-газа или непосредственно в контур. Если в качестве отдувочного газа используют обогащенный водородом поток, полученный путем мембранной сепарации от потока продувочного газа, обогащенная газовая смесь, как правило, будет находиться под давлением, позволяющим объединить ее с подпиточным газом на всасе компрессора синтез-газа. Если в качестве отдувочного газа используют обогащенный водородом поток, полученный методом абсорбции при переменном давлении из потока продувочного газа, и продувочный газ извлекают до компримирования в циркуляционном насосе, обогащенную газовую смесь можно соответствующим образом подавать в межступенчатую секцию компрессора синтез-газа. Если в качестве

отдувочного газа используют обогащенный водородом поток, полученный методом абсорбции при переменном давлении из потока продувочного газа, и продувочный газ извлекают после компримирования в циркуляционном насосе, обогащенную газовую смесь можно соответствующим образом добавлять в контур синтеза метанола, например, на всас циркуляционного насоса. В альтернативном варианте осуществления при необходимости поток обогащенного водородом газа можно компримировать в отдельном компрессоре, чтобы его можно было добавлять непосредственно в контур синтеза метанола.

Поток продувочного газа или обогащенная газовая смесь может содержать метанол, и поэтому при необходимости из потока продувочного газа или обогащенной газовой смеси можно извлечь дополнительный метанол с использованием промывочной воды, а извлеченный метанол и воду направить на очистку с отогнанным метанолом-сырцом.

Поток отогнанного метанола-сырца, извлеченного из установки по производству метанола, содержит воду, а также небольшие количества высших спиртов и других примесей. Отогнанный метанол-сырец можно подвергать одной или более стадиям очистки, включая одну или более, предпочтительно две или три стадии отгонки в установке очистки метанола, содержащей одну, две или более ректификационных колонн. На стадии дегазации и стадиях отгонки можно осуществлять нагрев с использованием тепла, извлеченного из процесса, например, при охлаждении потока газообразного продукта, или других источников. Предпочтительно по меньшей мере часть метанола-сырца очищают отгонкой с получением очищенного метанольного продукта.

Очищенный метанольный продукт можно подвергать дополнительной обработке, например, для получения таких производных, как диметиловый эфир или формальдегид. В альтернативном варианте осуществления метанол можно использовать в качестве топлива.

Далее приводится описание настоящего изобретения со ссылками на прилагаемые графические материалы, причем:

на фиг. 1 представлен способ в соответствии с первым вариантом осуществления настоящего изобретения; и

на фиг. 2 представлен способ в соответствии с фиг. 1, обладающий дополнительными или альтернативными признаками.

Специалистам в данной области будет понятно, что графические материалы являются схематическими и что в промышленной установке могут потребоваться дополнительные элементы оборудования, такие как емкости для сырья, насосы, вакуумные насосы, компрессоры, компрессоры для рециркуляции газа, датчики температуры, датчики давления, предохранительные клапаны, управляющие клапаны, контроллеры расхода, контроллеры уровня, резервуары для временного хранения, резервуары для хранения и т.п. Обеспечение таких вспомогательных элементов оборудования не является частью настоящего изобретения и осуществляется в соответствии с обычной практикой проектирования объектов химической промышленности.

На фиг. 1 поток 10 природного газа смешивают с паром из трубопровода 12 и полученную смесь подают в установку 14 генерирования синтез-газа, содержащую установку парового риформинга с огневым нагревателем, где его подвергают каталитическому риформингу с получением потока синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода. Поток синтез-газа охлаждают и обезвоживают в теплообменном и сепарационном оборудовании (не показано) с получением подпиточного газа, который извлекают из установки 14 генерирования синтез-газа по трубопроводу 16.

Подпиточный газ 16 смешивают с потоком диоксида углерода, поступающим по трубопроводу 18, с получением подаваемого газа 20. Композицию подаваемого газа 20 можно использовать для определения значения R внешнего сырья, подаваемого в контур синтеза метанола. Обогащенную газовую смесь из трубопровода 22 объединяют с подаваемым газом 20, а полученный обогащенный подаваемый газ компримируют в компрессоре синтез-газа (не показан) и подают в установку 24 синтеза метанола. Установка синтеза метанола содержит контур синтеза метанола, в котором подаваемый газ смешивают с рециркуляционным потоком непрореагировавшего газа, содержащего водород, диоксид углерода и монооксид углерода, и подают в один, два или более работающих последовательно или параллельно реакторов синтеза метанола, каждый из которых содержит катализатор синтеза метанола, с получением потока газообразного продукта, содержащего метанол. Поток газообразного продукта охлаждают для конденсации и отделения жидкого метанола-сырца от непрореагировавшего газа, часть которого сжимают в циркуляционном насосе и рециркулируют в реактор синтеза метанола.

Часть непрореагировавшего газа отводят в виде потока продувочного газа перед циркуляционным насосом и подают из установки 24 синтеза метанола по трубопроводу 26 в устройство 28 сепарации водорода, в котором поток продувочного газа разделяют на обогащенный водородом поток и обедненный водородом поток путем пропускания потока продувочного газа через мембрану. Обедненный водородом поток подают по трубопроводу 30 из установки 28 сепарации в установку 14 генерирования синтез-газа для сжигания в качестве топлива, например, в установке парового риформинга с огневым нагревателем.

Поток обогащенного водородом газа, подаваемый по трубопроводу 32 из установки 28 сепарации, и метанол-сырец, подаваемый по трубопроводу 34 из установки 24 синтеза метанола, подают в отгоночную колонну 36 метанола. В отгоночной колонне 36 метанола метанол-сырец и поток обогащенного во-

дородом газа приводят в контакт друг с другом, при этом растворенные газы в метаноле-сырце высвобождаются в обогащенный водородом газ с образованием обогащенной газовой смеси и отогнанного метанола-сырца. Обогащенную газовую смесь подают из отгонной колонны 36 по трубопроводу 22 на всас или в межступенчатую секцию компрессора синтез-газа (не показан) с получением обогащенного газа, подаваемого в установку 24 синтеза метанола. Отогнанный метанол-сырец подают по трубопроводу 38 из отгонной колонны в установку 40 очистки, содержащую одну, две или более ректификационных колонн, с получением очищенного метанольного продукта, который извлекают по трубопроводу 42.

На фиг. 2 представлен процесс, показанный на фиг. 1, с несколькими альтернативными вариантами, которые можно использовать по отдельности или в комбинации друг с другом.

В альтернативном варианте осуществления вместо объединения обогащенной газовой смеси 22 из отгонной колонны 36 с подпиточным газом обогащенную газовую смесь 22 можно подавать из отгонной колонны 36 непосредственно в контур синтеза метанола по трубопроводу 50 (показано пунктирной линией). Если давление в отгонной колонне ниже, чем в контуре, в трубопроводе 50 потребуются установить компрессор. Однако в случае если отбирают поток продувочного газа ниже по потоку относительно циркуляционного насоса и используют способ сепарации при высоком давлении, такой как адсорбция при переменном давлении, обогащенная газовая смесь будет находиться под достаточно высоким давлением, чтобы ее можно было подавать в контур перед циркуляционным насосом без необходимости дополнительного компримирования.

В альтернативном варианте осуществления вместо объединения диоксида углерода, подаваемого по трубопроводу 18, с подпиточным газом 16 можно объединить, по меньшей мере, часть потока диоксида углерода с углеводородсодержащим сырьем, подаваемым в установку 14 генерирования синтез-газа, посредством трубопровода 52 (показано пунктирной линией).

В альтернативном варианте осуществления вместо подачи обедненного водородом газа из установки 28 сепарации в качестве топлива в установку 14 генерирования синтез-газа по трубопроводу 30 часть обедненного водородом газа можно объединить с углеводородсодержащим сырьем, подаваемым в установку 14 генерирования синтез-газа, посредством трубопровода 54 (показано пунктирной линией).

В альтернативном варианте осуществления вместо использования просто установки парового риформинга с огневым нагревателем в установке 14 генерирования синтез-газа генерирование синтез-газа осуществляют способом комбинированного риформинга. Таким образом, установка 14 генерирования синтез-газа содержит комбинацию установки парового риформинга с огневым нагревателем и установки автотермического риформинга с подачей кислорода, причем часть сырьевого природного газа и продукт первичного риформинга подают в установку автотермического риформинга с получением сырого синтез-газа. Сырой синтез-газ охлаждают и от него отделяют конденсат с получением подпиточного газа, как описано выше.

В альтернативном варианте осуществления вместо использования просто установки парового риформинга с огневым нагревателем в установке 14 генерирования синтез-газа это генерирование синтез-газа осуществляют посредством газификации углеродсодержащего сырья, отдельно или в комбинации с одной или более стадиями парового риформинга, реализованными параллельно или последовательно.

Настоящее изобретение будет дополнительно описано со ссылкой на приведенные ниже примеры.

Пример 1.

Примеры А-Д относятся к способу, в котором применяют одну установку парового риформинга с огневым нагревателем, в которую подают природный газ и пар с получением подпиточного газа с $S=300000 \text{ Нм}^3/\text{ч}$ при давлении около 20 бар абс. Значение R подпиточного газа на выходе из установки парового риформинга составило 2,96. Подпиточный газ и другие газы подавали в контур синтеза метанола, содержащий один реактор синтеза метанола на основе конструкции конвертера с радиальным восходящим потоком пара, как описано в патенте США № US 4321234, и содержащий стандартный медный катализатор. В каждом случае значение R газа на входе в конвертер синтеза метанола составляло 5,00. Давление на выходе конвертера метанола составляло 80 бар абс. В каждом случае применяли одинаковые способы извлечения метанола. Теоретическое максимальное количество метанола, полученное при $S=300000 \text{ Нм}^3/\text{ч}$, составляет $100000 \text{ Нм}^3/\text{ч}$.

Примеры А, В и С являются сравнительными примерами без добавления обогащенного газа из отгонной колонны в контур синтеза метанола.

Сравнительный пример А: добавление в контур диоксида углерода. К подпиточному газу добавляли поток диоксида углерода до достижения $R=2,09$. Последующее добавление рециркуляционного потока газа позволяло достигать значения $R=5,00$ на входе конвертера синтеза метанола. В процессе было получено $88\,557 \text{ Нм}^3/\text{ч}$ метанола, т.е. выход синтез-газа составил 88,56%.

Сравнительный пример В: добавление в контур диоксида углерода и продувочного газа водорода. К подпиточному газу добавляли поток диоксида углерода до достижения $R=2,00$, после чего добавляли обогащенный водородом газ, экстрагированный из продувочного газа. Последующее добавление рециркуляционного потока газа позволяло достигать значения $R=5,00$ на входе конвертера синтеза метанола. Обогащенный водородом газ не использовали для отгонки растворенных газов из метанола-сырца. В процессе было получено $91948 \text{ Нм}^3/\text{ч}$ метанола, т.е. выход синтез-газа составил 91,95%. Этот пример

демонстрирует, что при том же значении R на входе конвертера метанола выход синтез-газа повысился на 3,4% по сравнению с примером А.

Сравнительный пример С: добавление в контур диоксида углерода и продувочного газа водорода. Был продублирован способ, описанный в сравнительном примере В, но в рециркулированном продувочном газе содержалось 70% (мол.) водорода. К подпиточному газу добавляли поток диоксида углерода до достижения $R=1,93$, после чего добавляли обогащенный водородом газ, экстрагированный из продувочного газа. Последующее добавление рециркуляционного потока газа позволяло достигать значения $R=5,00$ на входе конвертера синтеза метанола. В процессе было получено 94767 Нм³/ч метанола, т.е. выход синтез-газа составил 94,77%. Этот пример демонстрирует, что при том же значении R на входе конвертера метанола добавление большего количества водорода и диоксида углерода повышает выход синтез-газа.

Пример D в соответствии с настоящим изобретением представлен на фиг. 1: добавление в контур диоксида углерода и обогащенного газа. Был продублирован способ, описанный в сравнительном примере С, но в него были включены отгонка метанола-сырца с использованием обогащенного водородом газа и добавление полученного обогащенного газа к подпиточному газу. К подпиточному газу добавляли поток диоксида углерода до достижения $R=2,00$, после чего добавляли обогащенный поток газа из отгоночной колонны. Последующее добавление рециркуляционного потока газа позволяло достигать значения $R=5,00$ на входе конвертера синтеза метанола. В процессе было получено 94483 Нм³/ч метанола, т.е. выход синтез-газа составил 94,48%. Хотя выход синтез-газа не выше, чем в сравнительном примере С, по сравнению со сравнительным примером С в способе применяли на 2 557 Нм³/ч меньше диоксида углерода.

Количество диоксида углерода в килограммах, необходимое для получения каждого дополнительного килограмма метанола, сверх того, что было получено в примере А, в примерах В и С практически одинаково и составляет 1,23 и 1,24, соответственно. Таким образом, включение стадии отгонки в примере D привело к снижению потребления диоксида углерода до 0,71 кг диоксида углерода на каждый дополнительный килограмм метанола. Такой показатель представляет собой существенное снижение предельного потребления диоксида углерода. Производитель несет как эксплуатационные расходы (в связи с увеличением энергопотребления), так и капитальные расходы на оборудование, необходимое для извлечения диоксида углерода. Применение отгонки метанола-сырца для извлечения диоксида углерода и других растворенных газов обратно в процесс позволяет уменьшить габариты оборудования для извлечения диоксида углерода из дымового газа, а также, соответственно, снизить эксплуатационные затраты.

В примере С и в примере D из потока обогащенного водородом газа извлекали приблизительно 70% (мол.) водорода, содержащегося в продувочном газе. Современная мембранная система для извлечения водорода позволяет достичь эффективности извлечения водорода около 95%. При такой высокой эффективности извлечения водорода не требуется проводить процесс при значениях R на входе в реактор синтеза метанола 5,00 или выше. Значения R , превышающие 5,00, позволили бы дополнительно повысить эффективность в примере D с превышением этого показателя в примере С. Используемый в этих вычислениях реактор синтеза метанола представлял собой конвертер с радиальным восходящим потоком пара. Преимущество значения $R \geq 5,0$ на входе в конвертер с радиальным восходящим потоком пара заключается в том, что тот же объем катализатора синтеза, который использовали в примере А, при использовании в конструкции настоящего изобретения позволит получать на 6% больше метанола.

Практически идентичные преимущества наблюдаются при добавлении части или всего диоксида углерода в сырьевой природный газ/пар перед установкой парового риформинга с огневым нагревателем вместо добавления в подпиточный газ.

Кроме того, можно дополнительно улучшить способ путем рециркуляции обедненного водородом потока в качестве сырья в установку парового риформинга с огневым нагревателем. Благодаря низкому содержанию азота в применяемом природном газе можно рециркулировать большую часть обедненного водородом потока. Исследование потока на входе в реактор синтеза метанола показало, что основным инертным газом в контуре синтеза метанола был не азот, а метан, поэтому рециркуляция большой фракции обедненного водородом потока оказывала незначительное влияние на выход синтез-газа.

Результаты представлены в таблицах ниже.

	Сравнительные примеры				Пример
	A	B	C	D	
S (H ₂ + CO) (Нм ³ /ч)	300 000	300 000	300 000	300 000	300 000
Метанол в отогнанном сырце (Нм ³ /ч)	88 557	91 948	94 767	94 483	94 483
Выход синтез-газа	88,56%	91,95%	94,77%	94,48%	94,48%
Значение R подпиточного газа	2,96	2,96	2,96	2,96	2,96
Значение R подпиточного газа с добавлением CO ₂	2,09	2,00	1,93	2,00	2,00
Значение R подпиточного газа с добавлением CO ₂ и потока водорода	2,09	2,11	2,13	2,15	2,15
Значение R на входе в реактор синтеза метанола, включая рециркуляционный поток	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Количество CO ₂ в кг для получения одного дополнительного кг метанола		1,23	1,24	0,71	

Поток	Компонент (Нм ³ /ч)	Сравнительные примеры				Пример
		A	B	C	D	
Подпиточный газ 16	H ₂ O	1514	1514	1514	1514	1514
	CH ₃ OH	0	0	0	0	0
	CO	50 780	50 780	50 780	50 780	50 780
	CO ₂	24 922	24 922	24 922	24 922	24 922
	H ₂	249 220	249 220	249 220	249 220	249 220
	CH ₄	10 448	10 448	10 448	10 448	10 448
	N ₂	264	264	264	264	264
Импорт CO ₂ 18	H ₂ O	93	106	118	106	106
	CO ₂	21 256	24 299	26 855	24 298	24 298
Обогащенный водородом газ 32	H ₂ O	0	19	35	38	38
	CH ₃ OH	0	20	36	39	39
	CO	0	65	119	128	128
	CO ₂	0	1526	2899	3112	3112
	H ₂	0	16 302	30 574	32 853	32 853
	CH ₄	0	408	689	754	754
	N ₂	0	6	10	10	10
Обогащенный водородом газ, подаваемый в контур	H ₂ O	0	19	35	38	38
	CH ₃ OH	0	20	36	39	39

	CO	0	65	119	223
	CO ₂	0	1529	2899	5629
	H ₂	0	16 302	30 574	33 102
	CH ₄	0	408	689	1676
	N ₂	0	6	10	18
Подпиточный газ + CO ₂	H ₂ O	1608	1621	1632	1621
	CO	50 778	50 779	50 780	50 780
	CO ₂	46 178	49 221	51 777	49 220
	H ₂	249 222	249 221	249 220	249 220
	CH ₄	10 447	10 448	10 449	10 448
	N ₂	268	266	264	264
Вход конвертера метанола	H ₂ O	41 903	45 555	48 621	48 441
	CH ₃ OH	97 374	100 569	103 243	103 000
	CO	63 657	63 021	62 598	62 759
	CO ₂	134 076	140 152	145 116	144 969
	H ₂	1 122 812	1 156 105	1 183 678	1 183 553
	CH ₄	336 555	306 635	282 545	287 708
	N ₂	9231	8182	7342	7053

Пример 2.

Примеры Е-Н были аналогичны примерам А-Д, но в них использовали комбинированный риформинг природного газа с использованием установки парового риформинга метана с огневым нагревателем (SMR) и установки автотермического риформинга (ATR) вместо установки парового риформинга с огневым нагревателем, и, таким образом, процесс проходил без добавления CO₂ к подпиточному газу. В результате комбинированного риформинга получали подпиточный газ с S=300000 Нм³/ч под давлением около 35 бар абс. Контур синтеза метанола и извлечение были реализованы так же, как в примере 1.

Сравнительный пример Е: 41,6% природного газа направляли в обход установки SMR, а 48308 Нм³/ч кислорода использовали в установке ATR для получения подпиточного газа со значением R=2,003. Последующее добавление рециркуляционного потока газа позволяло достигать значения R=5,00 на входе конвертера синтеза метанола. В процессе было получено 97282 Нм³/ч метанола, т.е. выход синтез-газа составил 97,28%. В данном примере показано преимущество применения реакционно-способного синтез-газа, например синтез-газа, образованного методом комбинированного риформинга, с точки зрения общего выхода синтез-газа.

Сравнительный пример F: добавление в контур продувочного газа водорода. 42,6% природного газа направляли в обход установки SMR, а 48512 Нм³/ч кислорода использовали в установке ATR. Подпиточный газ имел значение R=2,004 перед добавлением обогащенного водородом газа, извлеченного из продувочного газа. Последующее добавление рециркуляционного потока газа позволяло достигать значения R=5,00 на входе конвертера синтеза метанола. В процессе было получено 97400 Нм³/ч метанола, т.е. вы-

ход синтез-газа составил 97,40%. В данном примере рециркуляция обогащенного водородом газа очень мала, поэтому выход синтез-газа также незначительно изменяется по сравнению с примером Е.

Сравнительный пример G: добавление в контур продувочного газа водорода. Был продублирован способ, описанный в сравнительном примере F, но в рециркулированном продувочном газе содержалось 70% (мол.) водорода. 43,3% природного газа направляли в обход установки SMR, а 50521 Нм³/ч кислорода использовали в установке ATR. Подпиточный газ имел значение R=1,97 перед добавлением обогащенного водородом газа, извлеченного из продувочного газа. Последующее добавление рециркуляционного потока газа позволяло достигать значения R=5,00 на входе конвертера синтеза метанола. В процессе было получено 98553 Нм³/ч метанола, т.е. выход синтез-газа составил 98,55%.

Пример Н в соответствии с изобретением: добавление в контур обогащенного газа. Был продублирован способ, описанный в сравнительном примере G, но в него были включены отгонка метанола-сырца с использованием обогащенного водородом газа и добавление полученного обогащенного газа к подпиточному газу. 50,2% природного газа направляли в обход установки SMR, а 48038 Нм³/ч кислорода использовали в установке ATR. Подпиточный газ имел значение R=2,007 перед добавлением обогащенного потока газа из отгоночной колонны. Последующее добавление рециркуляционного потока газа позволяло достигать значения R=5,00 на входе конвертера синтеза метанола. В процессе было получено 98376 Нм³/ч метанола, т.е. выход синтез-газа составил 98,38%.

Количество O₂ в килограммах, необходимое для получения каждого дополнительного килограмма метанола, сверх того, что было получено в примере Е, в примерах F и G практически одинаково и составляет 1,72 и 1,74, соответственно. Включение стадии отгонки уменьшало потребление O₂ на 0,25 кг O₂ на каждый дополнительный килограмм метанола. Это является существенным снижением предельного потребления O₂.

Выход синтез-газа в примере Н лишь немного ниже, чем в примере G, но необходимость затрат на кислород в большинстве проектов означает, что в большинстве ситуаций предпочтение будет отдаваться экономическим показателям (как капитальным затратам, так и эксплуатационным затратам), связанным с более низким потреблением кислорода в примере Н.

Результаты представлены в таблицах ниже.

	Сравнительные примеры			Пример
	Е	F	G	
Обход вокруг SMR (мол.%)	41,6	42,6	43,3	50,2
S (H ₂ + CO) (Нм ³ /ч)	300 000	300 000	300 000	300 000
Метанол в отогнанном сырце (Нм ³ /ч)	97 282	97 400	98 553	98 376
Выход синтез-газа	97,28%	97,40%	98,55%	98,38%
Значение R подпиточного газа	2,003	2,000	1,970	2,007
Значение R объединенного сырья, подаваемого в контур	2,003	2,004	2,014	2,023
Значение R на входе в реактор синтеза метанола	5,00	5,00	5,00	5,00
Количество O ₂ в кг для получения одного дополнительного кг метанола		1,72	1,74	-0,25

Поток	Компонент (Нм ³ /ч)	Сравнительные примеры			Пример
		Е	F	G	
Подпиточный газ 16	H ₂ O	1481	1480	1477	1481
	CH ₃ OH	0	0	0	0
	CO	76 708	76 939	79 240	76 407
	CO ₂	23 188	23 061	21 775	23 354
	H ₂	223 292	223 061	220 760	223 593
	CH ₄	4132	4194	4870	4053
	N ₂ + Ar	797	795	779	724
Импорт O ₂	Ar	243	244	254	241
	O ₂	48 308	48 512	50 521	48 038
Обогащенный водородом газ 32	H ₂ O	0	0	4	6
	CH ₃ OH	0	5	60	69
	CO	0	34	389	452
	CO ₂	0	35	380	494
	H ₂	0	509	5603	6909
	CH ₄	0	196	2330	2686
	N ₂ + Ar	0	48	458	479
Обогащенный водородом газ, подаваемый в контур	H ₂ O	0	0	4	6
	CH ₃ OH	0	1	9	11
	CO	0	2	27	129
	CO ₂	0	27	285	1665
	H ₂	0	484	5323	6840
	CH ₄	0	18	210	1499
	N ₂ + Ar	0	1	13	88
Вход конвертера метанола	H ₂ O	1697	1696	1685	1753
	CH ₃ OH	12 599	12 641	13 080	12 424
	CO	158 969	159 469	164 570	157 330
	CO ₂	108 446	108 180	105 391	113 237
	H ₂	1 445 518	1 446 421	1 455 177	1 465 485
	CH ₄	471 835	475 899	516 223	485 659

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ синтеза метанола, включающий стадии (i) подачи подаваемого газа, содержащего подпиточный газ, содержащий водород и диоксид углерода, в контур синтеза метанола, (ii) извлечения смеси газообразного продукта, содержащей метанол, из контура синтеза метанола, (iii) охлаждения смеси газообразного продукта до температуры ниже точки росы для конденсации метанола-сырца, (iv) отделения метанола-сырца от смеси непрореагировавших газов, (v) подачи части смеси непрореагировавших газов в контур синтеза метанола и (vi) извлечения части смеси непрореагировавших газов в виде потока продувочного газа, отличающийся тем, что метанол-сырец и часть продувочного газа приводят в контакт в отгоночной колонне для отгонки растворенных газов из метанола-сырца с получением таким образом отогнанного метанола-сырца и обогащенной газовой смеси и, по меньшей мере, часть обогащенной газовой смеси подают в контур синтеза метанола.

2. Способ по п.1, в котором подпиточный газ получают посредством одной или более стадий парового риформинга, частичного окисления, автотермического риформинга или газификации, предпочтительно посредством способов, включающих паровой риформинг и/или автотермический риформинг природного газа, или посредством газификации угля или биомассы.

3. Способ по п.1 или 2, в котором подпиточный газ получают посредством каталитического парового риформинга углеводорода с использованием пара и необязательно диоксида углерода в установке парового риформинга с огневым нагревателем или посредством комбинированного риформинга углеводорода путем первичного риформинга первой фракции углеводорода и пара в установке первичного парового риформинга и вторичного риформинга второй фракции углеводорода при объединении с продуктом установки первичного риформинга с применением кислородсодержащего газа в установке автотермического риформинга.

4. Способ по любому одному из пп.1-3, в котором в подпиточный газ добавляют поток газообразного диоксида углерода.

5. Способ по любому одному из пп.1-4, в котором метанол-сырец и часть продувочного газа подают в отгоночную колонну и приводят в контакт друг с другом по противоточной или прямоточной схеме или в котором метанол-сырец барботируют с помощью части продувочного газа.

6. Способ по любому одному из пп.1-5, в котором, по меньшей мере, часть продувочного газа разделяют на поток обогащенного водородом газа и поток обедненного водородом газа, а, по меньшей мере, часть потока обогащенного водородом газа подают в отгоночную колонну.

7. Способ по п.6, в котором поток обедненного водородом газа используют в качестве топлива или подают на стадию генерации синтез-газа с получением части подпиточного газа.

8. Способ по любому одному из пп.1-7, в котором контур синтеза метанола содержит один, два или более реакторов синтеза метанола, каждый из которых содержит слой катализатора синтеза метанола, причем смесь газообразного продукта извлекают из по меньшей мере одного реактора синтеза метанола.

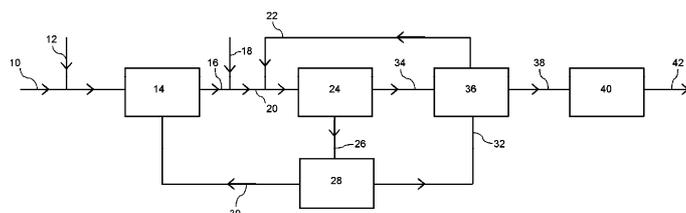
9. Способ по любому одному из пп.1-8, в котором контур синтеза метанола содержит один, два или более реакторов синтеза метанола, в каждый из которых подают подаваемый газ, содержащий водород и диоксид углерода, причем в каждом из них образуется смесь газообразного продукта, при этом смесь непрореагировавших газов, отделенную от смеси газообразного продукта, извлеченной из одного реактора синтеза метанола, можно вернуть в тот же самый или другой реактор синтеза метанола.

10. Способ по п.8 или 9, в котором реакторы синтеза метанола охлаждают синтез-газом или кипящей водой.

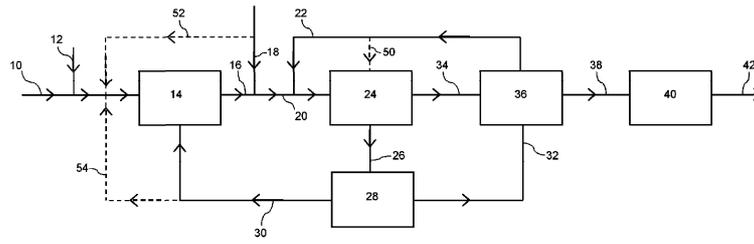
11. Способ по любому одному из пп.8-10, в котором катализатор синтеза метанола представляет собой медьсодержащий катализатор синтеза метанола.

12. Способ по любому одному из пп.8-11, в котором синтез метанола проводят в реакторах синтеза метанола под давлениями в диапазоне от 10 до 120 бар абс. и при температурах в диапазоне от 130 до 350°C.

13. Способ по любому одному из пп.1-12, в котором отогнанный метанол-сырец подвергают одной или более стадиям отгонки с получением очищенного метанольного продукта.



Фиг. 1



Фиг. 2