

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **042869**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2023.03.30**

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

(21) Номер заявки  
**202192720**

(22) Дата подачи заявки  
**2020.05.11**

---

(54) **СПОСОБ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА**

---

(31) **1908450.8**

(56) **WO-A1-2016180812**  
**US-A1-2009105356**

(32) **2019.06.12**

(33) **GB**

(43) **2021.12.24**

(86) **PCT/GB2020/051141**

(87) **WO 2020/249923 2020.12.17**

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

(72) Изобретатель:  
**Эрли Саймон Роберт (GB)**

(74) Представитель:  
**Нагорных И.М. (RU)**

(57) Описан способ синтеза метанола, включающий стадии: (i) образования синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода, из углеводородного сырья в установке риформинга, содержащей последовательно установку адиабатического предварительного риформинга и установку автотермического риформинга; (ii) охлаждения синтез-газа на одной или более стадиях теплообмена и извлечение технологического конденсата из охлажденного синтез-газа с образованием подпиточного газа, имеющего стехиометрическое значение R в диапазоне от 1,80 до 1,95; (iii) пропускания подаваемого газа, содержащего подпиточный газ, в контур синтеза метанола, содержащий один или более реакторов синтеза метанола; (iv) извлечения смеси газообразного продукта, содержащей метанол, из контура синтеза метанола, охлаждение смеси газообразного продукта до температуры ниже точки росы для конденсации метанола-сырца и отделение метанола-сырца от смеси непрореагировавших газов; и (v) рециркуляции части смеси непрореагировавших газов в контур синтеза метанола и извлечение части смеси непрореагировавших газов в виде потока продувочного газа, в котором обогащенный водородом поток и обогащенный углеродом поток отделяют от потока продувочного газа, часть обогащенного водородом потока подают в контур синтеза метанола, а часть обогащенного углеродом потока подают в установку риформинга.

**B1**

**042869**

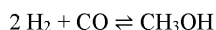
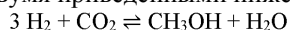
**042869**

**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.

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:

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

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

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.

Например, в US6218439 описан способ получения метанола, в котором углеводородсодержащее сырье подвергают паровому риформингу в установке парового риформинга, нагретой путем сжигания, и в котором диоксид углерода извлекают из газообразных продуктов сгорания и добавляют в сырье для установки парового риформинга или реактора синтеза метанола. В качестве топлива используют продувочный газ, извлеченный из реактора синтеза метанола.

С помощью установки автотермического риформинга (ATR; autothermal reformer) получают субстехиометрический синтез-газ. В типичных рабочих условиях значение R синтез-газа из ATR составляет приблизительно 1,7-1,8, и это приводит к получению схем технологического процесса с более низким превращением сырья в метанол по сравнению со схемами технологического процесса со значением R, более близким к 2. Хотя  $R=2$  является идеальным теоретическим решением, практические проблемы, такие как количество диоксида углерода, растворенного в метаноле-сырце и других потоках жидкости, означают, что хорошая общая эффективность схемы технологического процесса может быть достигнута при значении R от 1,9 до 2.

Коррекция рабочих условий путем снижения отношения пара к углероду и повышения температуры подаваемого газа к ATR увеличивает значение R, но при этом не достигает желаемого стехиометрического соотношения  $R=1,9-2$ . Более того, некоторые изменения, такие как уменьшение отношения пар/углерод, будут увеличивать значение R, но также будут увеличивать проскок метана от ATR. Этот метан превращается в топливо, поскольку метан является инертным в контуре синтеза метанола, поэтому его необходимо удалять как часть продувочного потока. При таких "растянутых" рабочих условиях остаются трудности при управлении балансом значения R и метана (топлива).

Для увеличения значения R можно использовать источник дополнительного водорода. Одним из источников дополнительного водорода является импортное газ, богатое водородом, из внешнего источника. Это может быть возможным в некоторых случаях, но немногие установки по производству метанола близки к подходящему источнику импортного газа, обогащенного водородом. Другой источник дополнительного водорода описан в WO2006/126017, в котором часть подвергнутого риформингу газа из ATR подается непосредственно в установку извлечения водорода для дополнения содержания водорода продувочного газа синтеза метанола. Это приведет к увеличению эффективного значения R, но будет дополнительно увеличивать избыток топлива в схеме технологического процесса, где общая конфигурация предназначена для использования отходящего газа от извлечения водорода в качестве топлива. При достаточном количестве водорода для добавления к сырью ATR предварительный риформинг может не потребоваться, но при использовании более тяжелого сырья в ATR могут возникнуть проблемы с образованием сажи.

Альтернативный способ увеличения значения R представляет собой удаление диоксида углерода из

подачи синтез-газа в контур, как это делается в установках по производству метанола, которые получают свой синтез-газ из угля.

Одним из способов снижения проскока метана и, таким образом, уменьшения избытка топлива является снижение рабочего давления АТР. Однако для этого требуется большая мощность компримирования ниже по потоку, когда подвергнутый риформингу газ необходимо компримировать для контура синтеза метанола.

Требуется лучшее решение, которое может обеспечить оптимизированное значение R для синтеза метанола как подвергнутого риформингу газа, так и одновременно избежать избытка топлива.

Заявитель обнаружил, что подходящий подпиточный газ для способа получения метанола можно получить путем разделения продувки контура на обогащенный водородом газ, который возвращают в контур, и обогащенный углеродом газ. В качестве топлива можно использовать обогащенный углеродом газ, но значение топлива обогащенного углеродом газа часто будет превышать требования к топливу огневого нагревателя, как правило, включенных в схему технологического процесса. Заявитель обнаружил, что значительную часть обогащенного углеродом газа можно рециркулировать в качестве исходного сырья в АТР, так что оставшийся обогащенный углеродом газ больше не будет избыточным по сравнению с потребностью в топливе огневого нагревателя. Диоксид углерода при желании может быть удален из обогащенного углеродом потока газа, что приведет к увеличению значения R подвергнутого риформингу газа на выходе АТР.

Соответственно, в изобретении предложен способ синтеза метанола, включающий стадии: (i) образования синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода, из углеводородного сырья в установке риформинга, содержащей последовательно установку адиабатического предварительного риформинга и установку автотермического риформинга; (ii) охлаждения синтез-газа на одной или более стадиях теплообмена и извлечение технологического конденсата из охлажденного синтез-газа с образованием подпиточного газа, имеющего стехиометрическое значение R в диапазоне от 1,80 до 1,95; (iii) пропуска подаваемого газа, содержащего подпиточный газ, в контур синтеза метанола, содержащий один или более реакторов синтеза метанола; (iv) извлечения смеси газообразного продукта, содержащей метанол, из контура синтеза метанола, охлаждение смеси газообразного продукта до температуры ниже точки росы для конденсации метанола-сырца и отделение метанола-сырца от смеси непрореагировавших газов; и (v) рециркуляции части смеси непрореагировавших газов в контур синтеза метанола и извлечение части смеси непрореагировавших газов в виде потока продувочного газа, в котором обогащенный водородом поток и обогащенный углеродом поток отделяют от потока продувочного газа, часть обогащенного водородом потока подают в контур синтеза метанола, а часть обогащенного углеродом потока подают в установку риформинга.

Под "обогащенным углеродом потоком" понимается поток газа, который имеет более высокую долю углеродсодержащих соединений (монооксид углерода, диоксид углерода и метан), чем продувочный газ. Хотя отдельные компоненты могут иметь такую же или даже более низкую долю, чем в продувочном газе, общее количество всех углеродсодержащих компонентов в обогащенном углеродом газе будет составлять более высокую долю по сравнению с продувочным газом.

В настоящем изобретении продувочный газ разделяют на обогащенный водородом газ и обогащенный углеродом газ. Как утверждает, несмотря на то, что можно рециркулировать только один из потоков и использовать другой в качестве топлива, заявитель обнаружил, что если оба потока, по меньшей мере, частично, рециркулируются, то это является улучшением. Обогащенный водородом поток полезно рециркулировать в контур синтеза, где его используют для увеличения значения R газа на входе в реактор синтеза метанола. Обогащенный углеродом газ частично рециркулируют в качестве сырья, а в качестве топлива требуется лишь часть. Таким образом, устраняется проблема избытка топливного газа.

В способе изобретения углеводородное сырье может представлять собой любое газообразное или низкокипящее углеводородное сырье, такое как природный газ, связанный с ним газ, СНГ (LPG; liquified petroleum gas), нефтяной дистиллят или лигроин. Оно предпочтительно представляет собой метан, связанный с ним газ или природный газ, содержащий значительную долю, например более 85% об./об. метана. Особенно предпочтительным сырьем является природный газ. Сырье может быть доступно при подходящем давлении или может быть компримировано до подходящего давления, как правило, в диапазоне 10-100 бар абс.

Если углеводородное сырье содержит соединения серы до или после сжатия, сырье предпочтительно подвергают десульфированию, например гидродесульфированию с использованием катализаторов Co или Ni, и поглощению сероводорода с использованием подходящего абсорбента, например слоя оксида цинка. Для облегчения этого и/или снижения риска образования сажи в процессе риформинга в углеводородное сырье предпочтительно добавляют водород. Количество водорода в полученном потоке смешанного газа может находиться в диапазоне 1-20 об.%, но предпочтительно находится в диапазоне 1-10%, более предпочтительно в диапазоне 1-5%. В предпочтительном варианте осуществления часть обогащенного водородом потока смешивают с потоком углеводородного сырья. Поток водорода можно объединять с углеводородом выше и/или ниже по потоку от любой стадии гидродесульфирования.

Углеводородное сырье подвергают паровому риформингу в установке риформинга. При паровом

риформинге углеводородное сырье смешивают с паром: это введение пара можно осуществлять путем прямого впрыска пара и/или насыщения углеводородного сырья посредством контакта последнего с потоком нагретой воды в сатураторе. Можно использовать один или более сатураторов. При необходимости часть углеводородного сырья может обходить добавление пара, например, сатуратор. Количество вводимого пара может быть таким, чтобы получить соотношение пара к углероду от 1 до 3, предпочтительно от 1 до 2, т.е. от 1 до 2 моль пара на грамм-атом углерода в углеводородном сырье. Количество пара предпочтительно сводится к минимуму, поскольку это приводит к снижению стоимости и более эффективному процессу. Отношение пара к углероду предпочтительно составляет  $\leq 1,5:1$ .

Желательно, чтобы смесь углеводородов/пара была предварительно нагрета перед риформингом. Этого можно достичь с помощью огневого нагревателя. Огневой нагреватель надлежащим образом нагревают путем сжигания части углеводорода, как правило, с отработанными топливными газами, отделенными от обработки ниже по потоку, которые предпочтительно содержат часть обогащенного углеродом газа.

Поток, обогащенный углеродом, также подают в установку риформинга. Этого можно легко достичь путем объединения углеводородов или смеси углеводородов и пара с обогащенным углеродом потоком любым известным способом.

Затем полученную подаваемую газовую смесь углеводородного сырья/пара/обогащенного углеродом потока подвергают риформингу в установке риформинга в две последовательные стадии: первую стадию, которая может называться предварительным риформингом, и вторую стадию, которая может называться вторичным или автотермическим риформингом. На первой стадии подаваемую газовую смесь подвергают стадии адиабатического парового риформинга. В таком способе желательно, чтобы подаваемая газовая смесь нагревалась до температуры в диапазоне 400-650°C, а затем проходила в адиабатических условиях через слой подходящего катализатора, обычно катализатора, имеющего высокое содержание никеля, например выше 40 мас.%. На такой стадии адиабатического риформинга любые углеводороды в подаваемой газовой смеси с более высоким содержанием метана реагируют с паром с получением предварительно подвергнутой риформингу газовой смеси, содержащей метан, паровые оксиды углерода и водород. Применение такой стадии адиабатического предварительного риформинга желательно для обеспечения того, чтобы сырье для установки автотермического риформинга не содержало углеводородов выше, чем метана, а также содержало значительное количество водорода. Это может быть желательно в случаях смесей с низким соотношением пара и углерода, чтобы свести к минимуму риск образования сажи в установке автотермического риформинга.

В настоящем изобретении предварительно подвергнутую риформингу газовую смесь, которая содержит метан, водород, пар и оксиды углерода, подают, предпочтительно без регулирования ее состава, в установку автотермического риформинга, в которой ее подвергают автотермическому риформингу. Необязательно обогащенный углеродом поток можно объединять с предварительно подвергнутой риформингу газовой смесью, подаваемой в установку автотермического риформинга. При необходимости температуру и/или давление предварительно подвергнутой риформингу газовой смеси можно регулировать перед ее подачей в установку автотермического риформинга. Реакции парового риформинга являются эндотермическими и, следовательно, особенно при использовании природного газа в качестве углеводородного сырья, может быть желательно повторно нагревать предварительно подвергнутую риформингу газовую смесь до температуры на входе установки автотермического риформинга. В случае нагревания предварительно подвергнутой риформингу газовой смеси его также можно легко выполнять в огневом нагревателе, используемом для предварительного нагрева сырья, подаваемого в установку предварительного риформинга.

Установка автотермического риформинга обычно содержит горелку, расположенную вблизи верхней части установки риформинга, в которую подают предварительно подвергнутую риформингу газовую смесь и кислородсодержащий газ, зону сгорания под горелкой, через которую, как правило, пламя проходит над неподвижным слоем катализатора парового риформинга в форме твердых частиц. При автотермическом или вторичном риформинге тепло для эндотермических реакций парового риформинга обеспечивается сжиганием углеводородов и водорода в подаваемом газе. Предварительно подвергнутую риформингу газовую смесь, как правило, подают в верхнюю часть установки риформинга, а кислородсодержащий газ подают в горелку, причем смешивание и сжигание происходят ниже по потоку от горелки с получением нагретой газовой смеси, которая доводится до равновесия по мере ее прохождения через катализатор парового риформинга. В то время как в кислородсодержащий газ может быть добавлено некоторое количество пара, предпочтительно не добавлять пар, чтобы достигалось низкое общее соотношение пара для процесса риформинга. Катализатор автотермического риформинга, как правило, представляет собой никель, нанесенный на огнеупорную подложку, такую как кольца или гранулы алюмината кальция, глинозем, диоксид титана, диоксид циркония и т.п. В предпочтительном варианте осуществления для снижения улетучивания катализатора на подложке катализатор вторичного риформинга содержит слой катализатора с более высокой активностью Ni и/или Rh на катализаторе из диоксида циркония по сравнению с традиционным катализатором Ni на оксиде алюминия.

Кислородсодержащий газ предпочтительно содержит  $\geq 95$  об.%.  $O_2$ , который может подаваться установкой разделения воздуха (ASU; air separation unit) или из другого источника кислорода.

Количество кислородсодержащего газа, необходимого в установке автотермического риформинга, определяется требуемой композицией газообразного продукта. Как правило, увеличение количества кислорода, вследствие этого повышение температуры подвергнутого риформингу газа, выходящего из установки автотермического риформинга, приводит к снижению соотношения  $[H_2]/[CO]$  и снижению доли диоксида углерода.

Добавляемое количество кислородсодержащего газа предпочтительно таково, что на стадиях предварительного риформинга и автотермического риформинга добавляют от 40 до 60 моль кислорода на 100 грамм-атомов углерода, содержащихся в сырье. Количество добавляемого кислорода предпочтительно должно быть таким, чтобы газ, подвергнутый автотермическому риформингу, выходил из катализатора автотермического риформинга при температуре в диапазоне 750-1050°C. Для данной сырьевой/паровой смеси, количества и состава кислородсодержащего газа и давления риформинга эта температура в значительной степени определяет состав газа, подвергнутого автотермическому риформингу.

Газ, подвергнутый автотермическому риформингу и извлеченный из установки автотермического риформинга, представляет собой синтез-газ, содержащий водород, монооксид углерода, диоксид углерода, метан и пар. На количество метана влияет температура выхода из ATR. Высокие температуры на выходе снижают содержание метана в газе, подвергнутом риформингу, а также уменьшают значение R.

После выхода из установки автотермического риформинга газ, подвергнутый автотермическому риформингу, затем охлаждают за одну или более стадий теплообмена, обычно включающих по меньшей мере первую стадию производства пара. После такого производства пара подвергнутый риформингу газ предпочтительно охлаждают путем теплообмена с одним или более из следующих потоков: углеводородное сырье, вода (включая технологический конденсат), использованная для получения пара, который можно использовать для нагрева или использовать на стадии предварительного риформинга, смесь углеводородов и пара, предварительно подвергнутая риформингу газовая смесь и полученная при отгонке метанола-сырца. По соображениям безопасности подвергнутый риформингу газ предпочтительно не используют для нагрева кислородсодержащего газа, подаваемого в установку автотермического риформинга.

Охлаждение выполняют для снижения температуры синтез-газа от температуры в установке автотермического риформинга до температуры ниже точки росы таким образом, что пар, присутствующий в синтез-газе, конденсируется. Жидкий технологический конденсат может быть отделен от синтез-газа, который на данном этапе может называться подпиточным газом, посредством стандартного оборудования для разделения газа и жидкости.

Подпиточный газ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода и небольшие количества непрореагировавшего метана, аргона и азота. Значение R подпиточного газа (до добавления обогащенного водородом газа) находится в диапазоне 1,80-1,95. Значение R предпочтительно составляет по меньшей мере 1,9, так что после включения извлечения водорода из продувочного газа на входе конвертера  $R \geq 3$ , предпочтительно  $R \geq 4$  и наиболее предпочтительно  $R \geq 5$ .

Подпиточный газ может быть компримирован в компрессоре синтез-газа до требуемого давления синтеза метанола. Часть обогащенного водородом потока подают в контур синтеза метанола. Этого можно легко достичь путем смешивания компримированного подпиточного газа с обогащенным водородом потоком перед подачей компримированного подпиточного газа, смешанного с обогащенным водородом газом, в контур синтеза метанола.

В способе настоящего изобретения можно использовать любой контур синтеза метанола. Контур синтеза метанола 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, и 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 роста 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; radial-flow steam raising converter) 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 достаточную 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 № US4411877.

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, например, газа, содержащего водород и диоксид углерода. Соответственно, второй реактор синтеза метанола может представлять собой охлаждаемый реактор, выбранный из конвертера с трубчатым охлаждением (ТСС) 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 подходить 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. Особенно предпочтительные контуры синтеза метанола описаны в US7790775, WO2017/121980 и WO2017/121981.

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 № US4788175.

Синтез метанола можно осуществлять в одном или более 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 одного или более реакторов предпочтительно составляет 50-100 бар абс, более предпочтительно 70-90 бар абс. Температура синтез-газа на входах одного или более реакторов предпочтительно находится в диапазоне 200-250°C, а на выходах одного или более реакторов предпочтительно в диапазоне 230-280°C.

Часть смеси непрореагировавших газов, подпитывающая рециркуляционный поток газа для контура 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. Для циркуляции потока непрореагировавшего газа используют по меньшей мере один компрессор. Полученный компримированный рециркуляционный поток газа можно смешивать с подпиточным газом и обогащенным водородом потоком 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

непрореагировавшего газа и потока подпиточного газа, в результате которого формируются газовые смеси, подаваемые в один или более реакторов синтеза метанола.

Следует понимать, что при добавлении потока обогащенного водородом газа к подпиточному газу будет увеличено стехиометрическое значение R. Предпочтительно значение R увеличивают до значения более 1,95, а более предпочтительно до значения в диапазоне от 1,95 до 2,45 или выше.

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.

В настоящем изобретении по меньшей мере часть потока продувочного газа разделяют на поток обогащенного водородом газа и поток обогащенного углеродом газа. Предпочтительно весь поток про-

дувочного газа предпочтительно подвергают стадии разделения. Часть обогащенного водородом потока подают в контур синтеза метанола, а часть обогащенного углеродом потока подают в установку риформинга. Разделение обогащенных водородом и обогащенных углеродом потоков газа можно осуществлять с использованием известного оборудования для разделения, такого как мембранный сепаратор водорода, или установка адсорбции при переменном давлении, система разделения в холодильной камере или любую их комбинацию. С помощью этих методов можно извлекать более 50% водорода, присутствующего в потоке продувочного газа.

Если для отделения обогащенного водородом потока используют мембрану, обогащенный углеродом поток будет находиться под давлением, которое позволяет направлять его для использования в составе углеводородного сырья для риформинга без дополнительного компримирования. Это очень желательно. Кроме того, современные мембраны обеспечивают способ отделения азота от метана, поэтому использование соответствующего материала мембраны или двухстадийное разделение с использованием двух мембран обеспечивает возможность получения трех потоков, а именно:

- (1) обогащенный водородом поток, рециркулируемый в контур синтеза метанола;
- (2) обогащенный метаном поток, рециркулируемый как часть обогащенного углеродом потока в установку риформинга; и
- (3) поток с относительно высоким соотношением азот: метан для направления в огневой нагреватель в качестве топлива.

Если для отделения обогащенного водородом потока используют систему абсорбции при переменном давлении, обогащенный углеродом поток будет находиться под низким давлением, как правило 2-5 бар абс., и, следовательно, он менее предпочтителен в настоящем изобретении.

Желательно, чтобы поток обогащенного водородом газа, извлеченного из потока продувочного газа, содержал >95 об.% H<sub>2</sub>. Отделенный водород в дополнение к рециркуляции в контур синтеза метанола также можно использовать выше по потоку при гидродесульфировании углеводородного сырья и/или использовать для отгонки растворенных газов из метанола-сырца. Однако в предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере 90 об.% отделенного потока обогащенного водородом газа подают в контур синтеза метанола.

Часть потока обогащенного углеродом газа, которая, как правило, будет содержать оксиды углерода и метан, подают на стадию получения синтез-газа в установке риформинга с образованием части подпиточного газа. Однако предпочтительно часть обогащенного углеродом газа сжигают в виде топлива, например в огневом нагревателе, для управления накоплением инертных газов, таких как азот из углеводорода и аргон из потока газообразного кислорода.

При работе реактора синтеза метанола при низкой выходной температуре увеличивается соотношение CO<sub>2</sub>/CO в непрореагировавшем газе и, таким образом, может изменяться количество CO<sub>2</sub>, растворенного в метаноле-сырце и выходящего из потока продувочного газа. Если поток продувочного газа подают в разделительную установку, выполненную с возможностью доведения до максимума извлечения CO<sub>2</sub> в топливо, это устраняет необходимость в системе извлечения CO<sub>2</sub>. Однако если значение R подпиточного газа составляет менее 1,80 или если содержание CO<sub>2</sub>, извлекаемого из метанола-сырца и удаляемого через топливо, является недостаточным, то может быть включена установка извлечения CO<sub>2</sub> для обеспечения требуемого значения R в обогащенном газе, подаваемом в установку синтеза метанола. Таким образом, в некоторых вариантах осуществления обогащенный углеродом поток может быть подвергнут дополнительному разделению для извлечения диоксида углерода и образования обогащенного метаном потока, который возвращают в качестве части обогащенного углеродом потока в установку риформинга. В этом случае разделительная установка может представлять собой установку извлечения CO<sub>2</sub>. Установка извлечения CO<sub>2</sub> может представлять собой любую традиционную установку извлечения CO<sub>2</sub>, работа которой основана на физической абсорбции, химической абсорбции, адсорбции в пористом материале или используется мембрана для выборочного отделения CO<sub>2</sub> от обогащенного углеродом потока с образованием таким образом обогащенного метаном потока. Предпочтительной является мембранная установка для извлечения CO<sub>2</sub>, поскольку ее можно удобно комбинировать с мембранной разделительной установкой, используемой для получения обогащенного водородом потока. Извлеченный поток CO<sub>2</sub> может содержать небольшие количества метана и инертных веществ, и поэтому его можно использовать в качестве топлива, например в огневом нагревателе.

Смесь потоков продувочного газа может содержать метанол, и поэтому при необходимости перед разделением обогащенного водородом газа и обогащенного углеродом газа метанол может быть извлечен из потока продувочного газа с использованием водяного орошения, а извлеченный метанол и воду направляют для очистки с помощью метанола-сырца.

Поток метанола-сырца, извлеченного из установки по производству метанола, содержит воду, а также небольшие количества высших спиртов и других примесей. Сначала метанол-сырец можно подавать в испарительную колонну, где растворенные газы высвобождаются и отделяются от потока жидкого метанола-сырца. Сырой жидкий метанол 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 осуществ-



влять нагрев с использованием тепла, извлеченного из процесса, например, при охлаждении потока газообразного продукта, или посредством 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 чертеже представлен способ в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения.

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 чертеже смесь природного газа и пара, подаваемых по трубопроводу 10, смешивают с обогащенным углеродом потоком 12, и полученную смесь подают по трубопроводу 14 в огневой нагреватель 16, где ее нагревают. Нагретую газовую смесь подают из огневого нагревателя 16 по трубопроводу 18 в установку 22 предварительного риформинга, содержащую неподвижный слой катализатора 20 парового риформинга в форме твердых частиц. Нагретую газовую смесь подвергают адиабатическому риформингу над катализатором, таким образом превращая больше углеводородов, присутствующих в природном газе, в метан. Предварительно подвергнутую риформингу газовую смесь подают из установки 20 предварительного риформинга по трубопроводу 24 в огневой нагреватель 16, где ее нагревают до температуры на входе установки автотермического риформинга. Повторно нагретая предварительно подвергнутая риформингу газовая смесь подается из огневого нагревателя 16 по трубопроводу 26 в установку 28 автотермического риформинга с подачей потока 30 кислорода. В установке автотермического риформинга предварительно подвергнутую риформингу газовую смесь частично сжигают, при этом кислород в горелке устанавливают вблизи верхней части, а полученный горячий частично сжигаемый газ доводят до равновесия через слой катализатора 32 парового риформинга, расположенный под горелкой. Полученный поток синтез-газа автотермического риформинга подают из установки 28 автотермического риформинга по трубопроводу 34 в теплоутилизационную установку 36, содержащую один или более теплообменников, где его дополнительно охлаждают до температуры ниже точки росы для конденсации пара. Технологический конденсат удаляют из охлажденной газовой смеси с использованием оборудования для разделения газа и жидкости в теплоутилизационной установке с получением подпиточного газа. Подпиточный газ извлекают из теплоутилизационной установки 36 по трубопроводу 38, объединяют с потоком обогащенного водородом газа, подаваемым по трубопроводу 40, компримируют в компрессоре 42 синтез-газа и подают из компрессора 42 по трубопроводу 44 в установку 46 синтеза метанола.

Установка синтеза метанола содержит контур синтеза метанола, в котором компримированную смесь подпиточного газа и обогащенного водородом газа 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 компримируют в циркуляционном насосе и рециркулируют в первый, второй или последующий реактор синтеза метанола. Жидкий метанол-сырец извлекают из установки 46 синтеза метанола и подают по трубопроводу 48 в установку 50 очистки метанола, где его подвергают дегазации, и подвергают одной, двум или трем стадиям отгонки с получением очищенного метанольного продукта, извлеченного из установки 50 очистки по трубопроводу 52.

Часть непрореагировавшего газа отводят из установки 46 синтеза метанола перед циркуляционным насосом и подают в виде потока продувочного газа из установки 46 синтеза метанола по трубопроводу 54 в устройство 56 сепарации водорода, в котором поток продувочного газа разделяют на обогащенный водородом поток и обогащенный углеродом поток путем пропускания потока продувочного газа через мембрану. Обогащенный углеродом поток извлекают из разделительной установки 56 по трубопроводу 58, часть отводят из трубопровода 58 по трубопроводу 60 для использования в качестве топливного газа, например, в огневом нагревателе 16, а оставшуюся часть подают по трубопроводу 12 в трубопровод 10 для подачи углеводорода и пара. Поток обогащенного водородом газа извлекают из разделительной установки 56 по трубопроводу 40 и смешивают с подпиточным газом по трубопроводу 38 с образованием обогащенного подаваемого газа. Обогащенный подаваемый газ предпочтительно подают на всасывание или промежуточную стадию компрессора 42 синтез-газа с образованием компримированного обогащенного подаваемого газа для установки 46 синтеза метанола.

В альтернативной конструкции обогащенный углеродом поток в трубопроводе 58 подвергают дополнительному разделению в дополнительной разделительной установке (не показана), которая удаляет, по меньшей мере, часть диоксида углерода из обогащенного углеродом потока, таким образом получая обогащенный метаном поток, а обогащенный метаном поток подают в установку риформинга в качестве обогащенного углеродом потока. Инертные газы разделяют извлеченным диоксидом углерода, инертными веществами и извлеченным диоксидом углерода, используемым в качестве топлива, например, в газовом нагревателе 16.

Настоящее изобретение будет дополнительно описано со ссылкой на следующие расчетные примеры, полученные с использованием традиционного программного обеспечения моделирования, подходящего для процессов синтеза метанола. Во всех этих примерах получают одинаковое количество  $H_2+CO$  в  $Nm^3/ч$  на выходе ATR и, следовательно, существует возможность получения одинакового количества товарного метанола.

Пример 1.

Пример 1 представляет собой пример схемы технологического процесса в соответствии с чертежом. Обогащенный углеродом газ в данном примере представляет собой ретентат из мембранной разделительной установки, который подают с продувочным газом из контура синтеза метанола. 95% ретентата обогащенного углеродом газа рециркулируют в качестве сырья и добавляют ниже по потоку от установки предварительного риформинга. Остальные 5% ретентата используют в качестве топлива для газового нагревателя, дополненного природным газом.

Пример 2.

Пример 2 аналогичен примеру 1, но  $CO_2$  был извлечен из рециркуляции ретентата для демонстрации влияния извлечения  $CO_2$ . Поток кислорода поддерживали таким же образом, как и в примере 1.

Сравнительный пример 3.

Пример 3 представляет собой сравнительный пример, в котором ни один из обогащенных углеродом газов не рециркулирует в ATR в качестве сырья. Поток кислорода поддерживали таким же образом, как и в примере 1.

Сравнительный пример 4.

Пример 4 представляет собой сравнительный пример, в котором ни один из обогащенных углеродом газов не рециркулирует в ATR в качестве сырья. Поток кислорода увеличивали таким образом, чтобы выходная температура ATR была такой же, как в примере 1.

Результаты представлены в нижеприведенной таблице.

	Пример 1	Пример 2	Сравнительный пример 3	Сравнительный пример 4
Рециркуляция обогащенного углеродом газа	Да	Да	Нет	Нет
Извлечение $CO_2$ из обогащенной углеродом рециркуляции	Нет	Да	-	-
Поток природного газа по сравнению с примером 1	100%	100%	112%	110%
Поток кислорода к ATR по сравнению с примером 1	100%	100%	100%	101%
Температура на выходе из ATR	970°C	973°C	955°C	970°C
Значение R подвергнутого риформингу газа на выходе из ATR	1,906	1,946	1,945	1,936

Результаты иллюстрируют повышенную эффективность по сравнению со сравнительными примерами. Решение об удалении  $CO_2$  из рециркуляции с высоким содержанием углерода будет зависеть от конструкции контура синтеза метанола и влияния значения R менее 2.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ синтеза метанола, включающий стадии: (i) образования синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода и диоксид углерода, из углеводородного сырья в установке риформинга, содержащей последовательно установку адиабатического предварительного риформинга и установку автотермического риформинга; (ii) охлаждения синтез-газа на одной или более стадиях теплообмена и извлечение технологического конденсата из охлажденного синтез-газа с образованием подпиточного газа, имеющего стехиометрическое значение R в диапазоне от 1,80 до 1,95, где  $R = ([H_2] - [CO_2]) / ([CO] + [CO_2])$ , где  $[H_2]$ ,  $[CO_2]$  и  $[CO]$  - молярная концентрация соответствующих компонентов; (iii) пропускания подаваемого газа, содержащего подпиточный газ, в контур синтеза метанола, содержащий один или более реакторов синтеза метанола; (iv) извлечения смеси газообразного продукта, содержащей метанол, из контура синтеза метанола, охлаждение смеси газообразного продукта до температуры ниже точки росы для конденсации метанола-сырца и отделение метанола-сырца от смеси непрореагировавших газов; и (v)

рециркуляции части смеси непрореагировавших газов в контур синтеза метанола и извлечение части смеси непрореагировавших газов в виде потока продувочного газа, в котором обогащенный водородом поток и обогащенный углеродом поток отделяют от потока продувочного газа, часть обогащенного водородом потока подают в контур синтеза метанола, а часть обогащенного углеродом потока подают в установку риформинга.

2. Способ по п.1, в котором углеводородное сырье представляет собой природный газ.

3. Способ по п.2, в котором пар для риформинга природного газа обеспечивают с использованием сатуратора.

4. Способ по любому одному из пп.1-3, в котором углеводород подвергают риформингу в установке адиабатического предварительного риформинга с использованием пара с соотношением пара и углерода  $\leq 1,5:1$ .

5. Способ по любому одному из пп.1-4, в котором установка автотермического риформинга содержит горелку, расположенную вблизи верхней части установки риформинга, в которую подают предварительно подвергнутый риформингу газ из установки адиабатического предварительного риформинга и кислородсодержащий газ, зону горения под горелкой, через которую проходит пламя, над неподвижным слоем катализатора парового риформинга в форме твердых частиц.

6. Способ по п.5, в котором кислородсодержащий газ содержит  $\geq 95$  об.%  $O_2$ .

7. Способ по любому одному из пп.1-6, в котором значение R подпиточного газа перед добавлением обогащенного водородом газа находится в диапазоне от 1,80 до 1,95, а после добавления обогащенного водородом газа значение R увеличивают.

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 п.8, в котором смесь непрореагировавшего газа, отделенного от смеси газообразного продукта, извлеченной из одного реактора синтеза метанола, возвращают 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 синтез метанола проводят в одном или более реакторах синтеза метанола под давлениями в диапазоне от 10 до 120 бар абс. и при температурах в диапазоне от 130 до 350°C.

12. Способ по любому одному из пп.1-11, в котором разделение обогащенных водородом и обогащенных углеродом потоков осуществляют с использованием мембранного сепаратора водорода, или установки адсорбции при переменном давлении, или системы разделения в холодильной камере, или любой их комбинации.

13. Способ по любому одному из пп.1-12, в котором обогащенный углеродом поток подвергают дополнительному разделяющему потоку для удаления диоксида углерода и образования обогащенного метаном потока, который возвращают в качестве части обогащенного углеродом потока в установку риформинга.

14. Способ по пп.12 и 13, в котором разделение обогащенного водородом потока осуществляют с использованием мембранного сепаратора.

15. Способ по любому одному из пп.1-14, в котором метанол-сырец подвергают одной или более стадиям отгонки с получением очищенного метанольного продукта.

