

# (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента

2023.09.29

(21) Номер заявки

202291116

(22) Дата подачи заявки

2020.10.23

(51) Int. Cl. *C07C 29/151* (2006.01) **C07C 31/04** (2006.01) **C01B 3/34** (2006.01)

# СПОСОБ И УСТАНОВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА ИЗ ОБОГАЩЕННОГО ВОДОРОДОМ СИНТЕЗ-ГАЗА

(56)

EP-A1-3205622

DE-T5-112006001310

(31) 19020610.2

(32) 2019.10.31

(33) EP

(43) 2022.07.29

(86) PCT/EP2020/025472

WO 2021/083546 2021.05.06 (87)

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

Л'ЭР ЛИКИД, СОСЬЕТЕ АНОНИМ ПУР Л'ЭТЮД Э Л'ЭКСПЛУАТАСЬОН ДЕ ПРОСЕД ЖОРЖ КЛОД (FR)

(72) Изобретатель:

Гронеманн Вероника, Хазе Штефан, Янко Лутц, Копеч Ганс, Лим Чин Хан (DE)

(74) Представитель:

Веселицкий М.Б., Кузенкова Н.В., Каксис Р.А., Белоусов Ю.В., Куликов А.В., Кузнецова Е.В., Кузнецова Т.В., Соколов Р.А. (RU)

Настоящее изобретение относится к способу и к установке для получения метанола из синтез-(57) газа с низким содержанием водорода. Поток подпиточного газа из установки для риформинга, который содержит водород и оксиды углерода, объединяют с водородсодержащим потоком со ступени извлечения водорода. Это обеспечивает поток обогащенного водородом синтезгаза, характеризующийся стехиометрическим числом SN, определяемым как  $SN=[n(H_2)-n(CO_2)]/$ [n(CO)+n(CO<sub>2</sub>)] и составляющим не менее 2,0. Поток обогащенного водородом синтез-газа объединяют с потоком остаточного газа, и поток обогащенного водородом синтез-газа и поток остаточного газа пропускают через слой катализатора синтеза метанола при повышенном давлении и повышенной температуре с получением потока продукта, содержащего метанол и поток остаточного газа, и поток продукта охлаждают с удалением метанола из потока остаточного газа. Согласно настоящему изобретению предусмотрено, что часть потока остаточного газа удаляют в виде потока продувочного газа, и часть потока обогащенного водородом синтез-газа удаляют и объединяют с потоком продувочного газа с получением смешанного потока синтезгаза, и смешанный поток синтез-газа направляют на ступень извлечения водорода с получением водородсодержащего потока.

# Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу и установке для получения метанола из потока подпиточного газа с низким содержанием водорода, где поток подпиточного газа с низким содержанием водорода смешивают с водородсодержащим потоком с получением потока обогащенного водородом синтезгаза, характеризующегося стехио-метрическим числом не менее 2,0. Настоящее изобретение также относится к применению способа согласно настоящему изобретению или установки согласно настоящему изобретению для получения метанола из подпиточного газа, полученного с помощью автотермического риформинга и/или частичного окисления.

### Уровень техники

В крупных промышленных масштабах метанол получают из синтез-газа. Синтез-газ представляет собой смесь преимущественно водорода (H<sub>2</sub>), монооксида углерода (CO) и диоксида углерода (CO<sub>2</sub>). Он также содержит меньшие количества газообразных составляющих, инертных в условиях синтеза метанола. Монооксид углерода и диоксид углерода часто относят к термину "оксиды углерода". В способе, описываемом в настоящее время как синтез метанола при низком давлении, синтез-газ преобразуется в метанол и воду (в качестве обязательно образующегося побочного продукта) при давлении в процессе синтеза от 60 до 120 бар. После сжатия до соответствующего давления процесса синтеза используемый синтез-газ, часто называемый подпиточным газом, пропускают через слой катализатора синтеза метанола при значениях температуры катализатора, обычно составляющих более 200°С. Катализатор синтеза метанола обычно представляет собой композицию, содержащую медь в качестве каталитически активного вещества. В зависимости от режима способа используют один или несколько последовательно расположенных или параллельных реакторов, в каждом из которых находится соответствующий слой катализатора. Превращение оксидов углерода в метанол и воду на катализаторе происходит не полностью из-за установления термодинамического равновесия согласно следующим реакциям:

$$CO_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$$
,

$$CO + 2 H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$$
.

В результате производственный процесс обычно протекает как процесс рециркуляции в так называемой петле синтеза. Реакционную смесь, полученную из выходного отверстия реактора, охлаждают до температуры ниже температуры кипения метанола с удалением из контура метанола и воды. Непреобразованный синтез-газ одновременно ре-циркулируется к катализатору синтеза метанола для дальнейшей реакции. Подпоток непреобразованного синтез-газа непрерывно отводится в виде потока продувочного газа во избежание с течением времени увеличения концентрации инертных компонентов в петле синтеза.

Состав подпиточного газа или синтез-газа, как правило, характеризуется так называемым стехиометрическим числом SN, определяемым как

$$SN = \frac{n(H_2) - n(CO_2)}{n(CO) + n(CO_2)}$$
, n in [mol].

Состав подпиточного газа, стехиометрически сбалансированный для синтеза метанола, характеризуется стехиометрическим числом SN, составляющим 2,0. Значения, составляющие меньше 2,0, указывают на недостаток водорода, в то время как значения, превышающие 2,0, указывают на излишек водорода.

Синтез-газы с низким содержанием водорода, получают, например, с помощью способов, предусматривающих стадию частичного окисления, или при производстве синтез-газа посредством газификации угля. В таком случае водород практически полностью расходуется на синтез метанола, в то время как существенная часть оксидов углерода не подвергается превращению. Это приводит к образованию композиции в петле синтеза, которая характеризуется высокими долями оксидов углерода и низкой долей водорода. А это приводит, среди прочего, к тому, что реактор для синтеза метанола должен быть выполнен с учетом большого объема катализатора и того, что содержание побочных продуктов (особенно высших спиртов и кетонов) будет выше требуемого.

Чтобы также обеспечить перспективное применение синтез-газа с низким содержанием водорода в крупных промышленных масштабах во время получения метанола, стехиометрическое число синтез-газа может быть отрегулировано до требуемого значения, составляющего не меньше двух, например, с использованием водорода из установки для извлечения водорода. Это возможно, например, за счет извлечения водорода из продувочного потока.

В документе EP 3205622 В1 раскрывается способ, где непреобразованный синтез-газ, называемый остаточным газом, частично направляют (в виде продувочного газа) на ступень извлечения водорода. Он обеспечивает водородсодержащий поток, который смешивается с потоком подпиточного газа. Полученную смесь затем сжимают до давления процесса синтеза и преобразуют в метанол.

Однако количества водорода, получаемые из частичного потока непреобразованного синтез-газа, часто недостаточны для получения синтез-газа, характеризующегося достаточно высоким стехиометрическим числом. Например, для синтез-газов с очень низким содержанием водорода может потребоваться настолько высокая доля продувочного потока для извлечения водорода, что петля синтеза должна либо работать при низких значениях давления, либо должно быть установлено низкое соотношение потока

рециркуляционного газа и потока подпиточного газа.

Для преодоления этих недостатков также возможно отводить часть подпиточного газа выше по потоку относительно синтеза метанола и направлять его на ступень извлечения водорода. Недостатком такой схемы является то, что на ступени извлечения водорода часть водорода теряется до того, как он попадет в контур синтеза. Кроме того, после обогащения этим водородом синтез-газ характеризуется стехиометрическим числом больше двух, что может привести к тому, что поток продувочного газа, не используемый в этом случае, может содержать значительное количество непреобразованного водорода.

Следовательно, в документе US 7786180 В2 предложена подача на ступень извлечения водорода смешанного потока из подпиточного газа и продувочного газа для того, чтобы по меньшей мере частично преодолеть вышеупомянутые недостатки. Недостаток этой схемы заключается, например, в том, что поток подпиточного газа должен быть дросселирован с помощью клапана снижения давления, чтобы по меньшей мере выровнять перепад давления, создаваемый ступенью извлечения водорода. Таким образом, потеря давления в трубопроводе подпиточного газа должна быть компенсирована при последующем сжатии до давления процесса синтеза.

## Описание изобретения

Целью настоящего изобретения является обеспечение способа и установки для получения метанола, которые по меньшей мере частично преодолевают недостатки предшествующего уровня техники. В частности, целью настоящего изобретения является обеспечение способа и установки, не требующих дросселирования основного потока подпиточного газа с помощью устройства для снижения давления.

В независимых пунктах формулы изобретения обеспечен вклад в по меньшей мере частичное достижение по меньшей мере одной из вышеупомянутых целей. В зависимых пунктах формулы изобретения обеспечены предпочтительные варианты осуществления, которые вносят вклад в по меньшей мере частичное достижение по меньшей мере одной из целей. Предпочтительные варианты осуществления составляющих из категории согласно настоящему изобретению, являются, в подходящих случаях, также предпочтительными для одинаково названных или соответствующих составляющих из соответственно другой категории согласно настоящему изобретению.

Термины "имеющий", "предусматривающий" или "содержащий" и т.п. не исключают возможного наличия дополнительных элементов, составных частей и т.п. Форма единственного числа не исключает возможного наличия множества.

Вышеупомянутые цели по меньшей мере частично достигаются с помощью способа получения метанола, где поток подпиточного газа из установки для риформинга, содержащий водород и оксиды углерода, смешивают с водородсодержащим потоком со ступени извлечения водорода с получением потока обогащенного водородом синтез-газа, характеризующегося стехиометрическим числом SN, определяемым как SN=[n(H<sub>2</sub>)-n(CO<sub>2</sub>)]/[n(CO)+n(CO<sub>2</sub>)] и составляющим не менее 2,0, и при этом поток обогащенного водородом синтез-газа объединяют с потоком остаточного газа и поток обогащенного водородом синтез-газа и поток остаточного газа пропускают через слой катализатора синтеза метанола при повышенном давлении и повышенной температуре с получением потока продукта, содержащего метанол и поток остаточного газа, и при этом поток продукта охлаждают с удалением метанола из потока остаточного газа. Согласно настоящему изобретению предусмотрено, что часть потока остаточного газа удаляют в виде потока продувочного газа, и часть потока обогащенного водородом синтез-газа удаляют и объединяют с потоком продувочного газа с получением смешанного потока синтез-газа, и смешанный поток синтез-газа направляют на ступень извлечения водорода с получением водородсодержащего потока.

В настоящем изобретении не предусмотрена подача потока подпиточного газа и потока продувочного газа, отведенного из потока остаточного газа, на ступень извлечения водорода, а наоборот, предусмотрена подача потока обогащенного водородом синтез-газа, уже отрегулированного по количеству водорода до стехиометрического числа не менее 2,0, на ступень извлечения водорода вместе с потоком продувочного газа. Это позволяет отказаться от дросселирования потока подпиточного газа для отведения части потока подпиточного газа в направлении ступени извлечения водорода. Исследования также показали, что режим способа согласно настоящему изобретению позволяет добиться экономии в отношении требуемой энергии сжатия.

Поток подпиточного газа предпочтительно представляет собой поток синтез-газа из установки для риформинга, который имеет главным образом низкое содержание водорода, и поэтому стехиометрическое число подпиточного газа составляет, в частности, меньше 2,0. Такой поток подпиточного газа получают, главным образом, в установке для риформинга, которая предусматривает стадию частичного окисления углеродсодержащего нагнетаемого газа с получением синтез-газа. Например, поток подпиточного газа может быть получен посредством автотермического риформинга углеродсодержащего нагнетаемого газа. Нагнетаемый газ предпочтительно представляет собой природный газ. Поток подпиточного газа также можно получить посредством газификации угля. Перед смешиванием с водородсодержащим потоком и сжатием до давления процесса синтеза поток подпиточного газа охлаждают до температуры, составляющей предпочтительно не более 40°С, для конденсации и удаления воды. Поток подпиточного газа обычно характеризуется давлением от 35 до 60 бар, поэтому перед конверсией на катализаторе синтеза метанола требуется дополнительное сжатие до давления процесса синтеза.

Установка для риформинга может содержать блок конверсии (риформинга) газообразного углеродсодержащего исходного материала или твердого углеродсодержащего исходного материала. Одним из примеров газообразного углеродсодержащего исходного материала является природный газ. Примерами твердых углеродсодержащих исходных материалов являются уголь, твердые отходы (отбросы) и биомасса.

Водородсодержащий поток предпочтительно характеризуется содержанием водорода не менее 95% по объему. Необходим водородсодержащий поток, содержащий чистый или по сути чистый водород. В дополнение к водородсодержащему потоку на ступени извлечения водорода также образуется поток отходящего газа, который содержит составляющие, инертные в условиях синтеза метанола, и меньшие количества непреоб-разованных оксидов углерода.

Конверсию потока обогащенного водородом синтез-газа и потока остаточного газа с получением метанола (и воды) проводят на катализаторе синтеза метанола. Конверсию проводят в петле синтеза, т. е. синтез-газ, не преобразованный на катализаторе, рецир-кулируют в виде потока остаточного газа во впускное отверстие соответствующего реактора и подвергают превращению в метанол на катализаторе синтеза метанола вместе с обогащенным водородом синтез-газом, используемым впервые. Конверсию на катализаторе синтеза метанола предпочтительно проводят при температуре катализатора от 220°С до 270°С и предпочтительно при давлении от 55 бар до 80 бар. Конверсию на катализаторе синтеза метанола предпочтительно проводят на одной или нескольких последовательно расположенных или параллельных ступенях реактора, где каждая из ступеней реактора содержит соответствующий слой катализатора. Ступени реактора предусматривают главным образом реактор с водяным охлаждением и реактор с газовым охлаждением, расположенный ниже по потоку относительно реактора с водяным охлаждением. Подходящими катализаторами являются материалы на основе меди, известные из предшествующего уровня техники и содержащие медь в качестве каталитически активного вещества, одним из примеров которых является каталитическая композиция, содержащая медь, оксид цинка и оксид алюминия.

Предпочтительный вариант осуществления способа согласно настоящему изобретению отличается тем, что поток обогащенного водородом синтез-газа сжимают и часть сжатого потока обогащенного водородом синтез-газа удаляют и объединяют с потоком продувочного газа. Поток обогащенного водородом синтез-газа предпочтительно сжимают до давления процесса синтеза. Поток обогащенного водородом синтез-газа предпочтительно сжимают до давления, составляющего не менее 70 бар и не более 90 бар. Как показали исследования и как подробно объясняется в данном документе ниже, этот тип режима способа обеспечивает экономию требуемой энергии сжатия. В связи с этим предпочтительным является сжатие остаточного газа и объединение со сжатым потоком обогащенного водородом синтез-газа, а также пропускание объединенных потоков через слой катализатора синтеза метанола. Поток продувочного газа отводят главным образом из потока остаточного газа перед сжатием потока остаточного газа. Поток остаточного газа предпочтительно сжимают до давления процесса синтеза. Поток остаточного газа предпочтительно сжимают до давления процесса синтеза. Поток остаточного газа предпочтительно сжимают до давления процесса синтеза. Поток остаточного газа предпочтительно сжимают до давления процесса синтеза. Поток остаточного газа предпочтительно сжимают до давления процесса синтеза.

Предпочтительный вариант осуществления способа согласно настоящему изобретению отличается тем, что водородсодержащий поток сжимают с помощью водородного компрессора и сжатый водородсодержащий поток объединяют с потоком подпиточ-ного газа с получением потока обогащенного водородом синтез-газа, и часть потока обогащенного водородом синтез-газа удаляют и объединяют с потоком продувочного газа. Как показали исследования и как объясняется в данном документе ниже, этот тип режима способа обеспечивает экономию требуемой энергии сжатия. Водородсодержащий поток сжимают с помощью водородного компрессора до давления, которое на приблизительно 1-2 бар выше давления подпиточного газа (от приблизительно 35 до 60 бар). В связи с этим предпочтительным является сжатие потока обогащенного водородом синтез-газа и потока остаточного газа и пропускание их вместе через слой катализатора синтеза метанола. Поток обогащенного водородом синтез-газа и поток остаточного газа предпочтительно сжимать вместе до давления процесса синтеза. Поток обогащенного водородом синтез-газа и поток остаточного газа, в частности, сжимают вместе до давления не менее 70 бар и не более 90 бар. Таким образом, поток продувочного газа необходимо отводить из потока остаточного газа перед совместным сжатием потока остаточного газа и потока обогащенного водородом синтез-газа.

Предпочтительный вариант осуществления способа согласно настоящему изобретению отличается тем, что доля молярного расхода потока обогащенного водородом синтез-газа в смешанном потоке синтез-газа составляет от 0,10 до 0,95, предпочтительно от 0,20 до 0,90, более предпочтительно от 0,30 до 0,80 и наиболее предпочтительно от 0,50 до 0,75.

Молярный расход может быть указан, например, в единицах "кмоль/ч" (киломоль в час).

Предпочтительный вариант осуществления способа согласно настоящему изобретению отличается тем, что доля молярного расхода части, удаленной из потока обогащенного водородом синтез-газа, в пересчете на общий молярный расход обогащенного водородом синтез-газа составляет от 0,001 до 0,999, предпочтительно от 0,005 до 0,800, более предпочтительно от 0,010 до 0,500, еще более предпочтительно от 0,020 до 0,200 и наиболее предпочтительно от 0,050 до 0,100.

Предпочтительный вариант осуществления способа согласно настоящему изобретению отличается тем, что поток обогащенного водородом синтез-газа характеризуется стехиометрическим числом SN,

составляющим от 2,00 до 2,20, предпочтительно от 2,02 до 2,10 и более предпочтительно от 2,05 до 2,07.

Предпочтительный вариант осуществления способа согласно настоящему изобретению отличается тем, что поток подпиточного газа характеризуется стехиометрическим числом SN, составляющим менее 2,0, предпочтительно от 1,70 до 1,95, более предпочтительно от 1,75 до 1,90 и наиболее предпочтительно от 1,78 до 1,85. Синтез-газ, полученный с помощью автотермического риформинга, часто характеризуется стехиометрическим числом, составляющим приблизительно 1,80.

Предпочтительный вариант осуществления способа согласно настоящему изобретению отличается тем, что ступень извлечения водорода предусматривает устройство адсорбции с перепадом давления для удаления водорода из смешанного потока синтез-газа. Устройство адсорбции с перепадом давления позволяет получать чистый или по меньшей мере практически чистый водород при высоких значениях давления, например, от 40 до 60 бар. Если водород подается на ступень извлечения водорода уже под высоким давлением, последующие ступени компрессора, например, для сжатия водорода (водородный компрессор) или для сжатия потока обогащенного водородом синтез-газа, могут быть сделаны соответственно меньшими. Более того, концентрация инертных компонентов в петле синтеза увеличивается тем медленнее, чем выше чистота водорода, получаемого на ступени извлечения водорода.

В качестве альтернативы устройству адсорбции с перепадом давления ступень извлечения водорода также может предусматривать ступень мембранного разделения для удаления водорода из смешанного потока синтез-газа. Также возможны комбинации одного или нескольких устройств адсорбции с перепадом давления и одной или нескольких ступеней мембранного разделения.

Предпочтительный вариант осуществления способа согласно настоящему изобретению отличается тем, что водородсодержащий поток характеризуется долей водорода по меньшей мере 95% по объему, предпочтительно по меньшей мере 99,5% по объему, более предпочтительно по меньшей мере 99,5% по объему, наиболее предпочтительно по меньшей мере 99,9% по объему.

Вышеприведенные цели также по меньшей мере частично достигаются с помощью установки для получения метанола, которая содержит следующие компоненты установки, находящиеся в сообщении по текучей среде друг с другом: установку для ри-форминга для получения потока подпиточного газа, содержащего водород и оксиды углерода; ступень извлечения водорода для получения водородсодержащего потока, при этом установка для риформинга и ступень извлечения водорода выполнены таким образом, что поток обогащенного водородом синтез-газа, характеризующийся стехио-метрическим числом SN, определяемым как  $SN=[n(H_2)-n(CO_2)]/[n(CO)+n(CO_2)]$  и составляющим не менее 2,0, является получаемым из водородсодержащего потока и потока подпиточного газа; ступень реактора, содержащую слой катализатора синтеза метанола, при этом ступень реактора выполнена таким образом, что поток обогащенного водородом синтез-газа и поток остаточного газа могут быть пропущены через слой катализатора синтеза метанола при повышенном давлении и повышенной температуре, что позволяет получить поток продукта, содержащий метанол и поток остаточного газа; охлаждающее устройство для охлаждения потока продукта, при этом охлаждающее устройство выполнено таким образом, что метанол может быть удален из потока остаточного газа. Согласно настоящему изобретению предусмотрено, что установка выполнена таким образом, что часть потока остаточного газа может быть удалена в виде потока продувочного газа и часть потока синтез-газа может быть удалена и объединена с потоком продувочного газа с возможностью получения смешанного потока синтез-газа, при этом смешанный поток синтез-газа может быть направлен на ступень извлечения водорода с получением водородсодержащего потока.

Более того, вышеупомянутые цели по меньшей мере частично достигаются путем применения способа согласно настоящему изобретению или установки согласно настоящему изобретению для получения метанола из подпиточного газа, получаемого с помощью автотермического риформинга и/или частичного окисления.

## Рабочие примеры

Настоящее изобретение более конкретно разъясняется в данном документе ниже с помощью двух примеров по настоящему изобретению и одного сравнительного примера без какого-либо ограничения объекта настоящего изобретения. Дополнительные признаки, преимущества и возможные варианты применения настоящего изобретения также будут очевидны из следующего описания рабочих примеров совместно с графическими материалами и числовыми примерами.

На фигурах представлено следующее:

на фиг. 1 показана принципиальная блок-схема способа получения или установки 100 для синтеза метанола согласно первому иллюстративному варианту осуществления настоящего изобретения,

на фиг. 2 показана принципиальная блок-схема способа получения или установки 200 для синтеза метанола согласно второму иллюстративному варианту осуществления настоящего изобретения,

на фиг. 3 показана принципиальная блок-схема способа получения или установки 300 для синтеза метанола согласно уровню техники.

В режиме способа согласно фиг. 1 поток 11 подпиточного газа, например, полученный на установке для автотермического риформинга природного газа (не показана), объединяют с водородсодержащим потоком 12 с получением потока 13 обогащенного водородом синтез-газа, характеризующегося стехиометрическим числом не менее 2,0. Поток 13 обогащенного водородом синтез-газа сжимают до давления

процесса синтеза на ступени 30 компрессора. Часть потока 13 обогащенного водородом синтез-газа удаляют в виде подпотока 14 обогащенного водородом синтез-газа и объединяют с потоком 15 продувочного газа с получением смешанного потока 16 синтез-газа. Смешанный поток 16 синтез-газа направляют на ступень 31 извлечения водорода, на которой посредством адсорбции с перепадом давления получают водородсодержащий поток 12 с долей водорода по меньшей мере 99% по объему. Отходящий газ 17, одновременно образующийся на ступени 31 извлечения водорода и содержащий оксиды углерода и составляющие, инертные в условиях синтеза метанола, можно применять, например, в качестве топливного газа в установке для риформинга, расположенной выше по потоку относительно синтеза метанола.

Основная часть потока 18 обогащенного водородом синтез-газа, сжатого до давления синтеза, объединяют с потоком 19 остаточного газа, сжатым до давления синтеза, на ступени 32 компрессора. Полученный объединенный поток 20 синтез-газа нагревают в теплообменнике 33 и в виде нагретого потока 21 синтез-газа направляют в реактор 34 синтеза метанола. В реакторе 34 синтеза метанола осуществляется конверсия синтез-газа из потока 21 синтез-газа на катализаторе синтеза метанола из слоя 35 катализатора с получением метанола и воды. Поток 22 продукта, полученный в результате конверсии в реакторе 34, который содержит не только метанол и воду, но также не прореагировавший синтез-газ или остаточный газ, затем последовательно охлаждают посредством теплообменников 36, 33 и 37 с получением ниже по потоку относительно соответствующих теплообменников потоков 23, 24 и 25 продукта. Затем в сепараторе 38 проводится разделение охлажденного потока 25 продукта на жидкую фазу, содержащую метанол и воду, и газообразную фазу, содержащую остаточный газ. Синтез-газ, не преобразованный в реакторе 34, т.е. остаточный газ, выводят из сепаратора 38 в виде потока 26 остаточного газа. Поток 27 неочищенного метанола, содержащий метанол и воду, одновременно выводят из сепаратора 38 и направляют на дальнейшую обработку, например, ректификацию (не показано). Поток 15 продувочного газа удаляют из потока 26 остаточного газа, а оставшийся поток 28 остаточного газа сжимают до давления процесса синтеза на ступени 32 компрессора. Поток 19 остаточного газа, сжатый до давления процесса синтеза, в свою очередь, объединяют с потоком 18 обогащенного водородом синтез-газа и направляют обратно на конверсию с получением метанола в реакторе 34 синтеза метанола.

На фиг. 2 показан тип режима способа согласно дополнительному примеру по настоящему изобретению, который модифицирован по сравнению с примером на фиг. 1. В режиме способа согласно фиг. 2 водородсодержащий поток 12, полученный на ступени 31 извлечения водорода, сжимают в водородном компрессоре 40 с получением сжатого водородсодержащего потока 51, который объединяют с потоком 11 подпиточного газа. Это обеспечивает поток 13 обогащенного водородом синтез-газа, основную часть 18 которого направляют на ступень 41 компрессора для сжатия до давления синтеза, и часть которого отводят в виде под потока 14 обогащенного водородом синтез-газа и объединяют с потоком 15 продувочного газа. Смешанный поток 16 синтез-газа вытекает из потоков 14 и 15. Поток 18 обогащенного водородом синтез-газа и поток остаточного газа вместе направляют на ступень 41 компрессора. Ступень 41 компрессора имеет два порта со стороны всасывания, что позволяет одновременно сжимать поток 18 обогащенного водородом синтез-газа и поток 28 остаточного газа с получением объединенного потока 20 синтез-газа, который нагревают в теплообменнике 33 и направляют в виде потока 21 синтез-газа в реактор 34 синтеза метанола.

То, что описано применительно к фиг. 1, применимо соответственно к дополнительным элементам, показанным на фиг. 2.

На фиг. 3 показан тип режима способа, известный из предшествующего уровня техники. В этом случае смешанный поток газа, состоящий из синтез-газа и продувочного газа, также направляют на ступень 31 извлечения водорода и используют для извлечения водорода. Однако доля синтез-газа в смешанном потоке газа представляет собой частичный поток 60 подпиточного газа, который отводят из (основного) потока 11 под-питочного газа с использованием средства 70 дросселирования. Частичный поток 60 подпиточного газа и поток 15 продувочного газа рециркулируют и в виде смешанного потока 61 синтезгаза направляют на ступень 31 извлечения водорода. Таким образом, в отличие от приведенных выше примеров по настоящему изобретению, смешанный поток 61 синтез-газа получают не из синтез-газа, уже обогащенного водородом, и продувочного газа, а скорее из подпиточного газа и продувочного газа. Однако, как показано в следующих числовых примерах, у этого типа режима способа имеются недостатки по сравнению со способом по настоящему изобретению. Один недостаток возникает вследствие неизбежного применения средства 70 дросселирования, необходимого для дросселирования (основного) потока 11 подпиточного газа. Снижение давления с помощью средства 70 дросселирования должно компенсироваться ступенью 30 компрессора.

Преимущества настоящего изобретения проиллюстрированы в данном документе ниже с использованием двух числовых примеров. Оба примера представляют смоделированные случаи, которые были рассчитаны с использованием программного обеспечения для моделирования "Aspen Plus".

Пример 1.

Пример 1 основан на режиме способа согласно фиг. 1 в отличие от режима способа из предшествующего уровня техники (фиг. 3 - сравнительный пример).

Согласно примеру 1 и сравнительному примеру поток синтез-газа с низким содержанием водорода

или поток подпиточного газа (11) имеет следующий состав.

Компонент	Доля (% по объему)	
Вода	0,21	
Диоксид углерода	8,04	
Монооксид углерода	23,16	
Водород	65,94	
Аргон	0,12	
Азот	0,52	
Метан	2,01	

В случае потока синтез-газа с низким содержанием водорода или потока подпиточ-ного газа получают в результате стехиометрическое число SN, составляющее 1,86.

Аргон, азот и метан являются газообразными составляющими, инертными в условиях синтеза метанола, и выводятся из контура синтеза в основном через поток (15) продувочного газа.

Согласно примеру 1 и сравнительному примеру поток (13, 18) обогащенного водородом синтез-газа имеет следующий состав.

Компонент	Доля (% по объему)
Вода	0,19
Диоксид углерода	7,54
Монооксид углерода	21,71
Водород	68,07
Аргон	0,11
Азот	0,49
Метан	1,89

В случае потока обогащенного водородом синтез-газа получают в результате стехио-метрическое число SN, составляющее 2,07.

Молярный расход обогащенного водородом синтез-газа (доля составляет 14 от общего потока обогащенного водородом синтез-газа), направляемого на ступень (31) извлечения водорода, составляет 1451,5 кмоль/ч. Молярный расход потока (15) продувочного газа составляет 1306,3 кмоль/ч. Оба потока вместе образуют смешанный поток (16) синтез-газа, характеризующийся молярным расходом 2757,8 кмоль/ч. В случае примера 1 получают в результате долю молярного расхода или молярную долю потока обогащенного водородом синтез-газа в смешанном потоке синтез-газа, составляющую 0,53.

Согласно примеру 1 доля молярного расхода или молярная доля части (14), удаленной из потока обогащенного водородом синтез-газа, в пересчете на общий молярный расход обогащенного водородом синтез-газа (13) составляет 0,059.

По сравнению с режимом способа согласно сравнительному примеру (фиг. 3) при том же объеме производства метанола-сырца (метанол-сырец - это смесь метанола и воды) с точки зрения потребления энергии вырисовывается следующая картина.

Параметр	Сравнительный пример	Пример 1
	(фиг. 3)	(фиг. 1)
Мощность компрессора синтез-газа / кВт	16808	15791
Массовый расход при- родного газа для	126801	126801
получения подпиточного газа / кг/ч		
Производительность отведения пара высокого давления / кг/ч	247190	249861
Получение метанола- сырца / кг/ч	209266	209266
Удельная мощность компрессора для ступени 30 компрессора / кВт/МТ (МТ = метрическая тонна)	80,32	75,46

Достигнутая экономия энергии в отношении мощности компрессора, необходимой для сжатия синтез-газа до давления процесса синтеза (ступень 30 компрессора на фиг. 1 и фиг. 3), приводит к годовой экономии энергии в 71867 ГДж (71867 ГДж/год). Кроме того, режим способа согласно примеру 1 (фиг. 1) обеспечивает более высокий потенциал получения пара высокого давления в качестве отводимого пара.

Пример 2.

Пример 2 основан на режиме способа согласно фиг. 2 в отличие от режима способа из предшествующего уровня техники (фиг. 3 - сравнительный пример).

Согласно примеру 2 и сравнительному примеру поток синтез-газа с низким содержанием водорода или поток (11) подпиточного газа имеет следующий состав.

Компонент	Доля (% по объему)
Вода	0,16
Диоксид углерода	7,54
Монооксид углерода	24,68
Водород	65,55
Аргон	0,12
Азот	0,09
Метан	1,86

В случае потока синтез-газа с низким содержанием водорода или потока подпиточ-ного газа получают в результате стехиометрическое число SN, составляющее 1,80.

Согласно примеру 2 и сравнительному примеру поток (13, 18) обогащенного водородом синтез-газа имеет следующий состав.

Компонент	Доля (% по объему)
Вода	0,14
Диоксид углерода	6,99
Монооксид углерода	22,84
Водород	68,12
Аргон	0,11
Азот	0,08
Метан	1,72

В случае потока обогащенного водородом синтез-газа получают в результате стехио-метрическое число SN, составляющее 2,05.

Молярный расход обогащенного водородом синтез-газа (доля составляет 14 от общего потока обогащенного водородом синтез-газа), направляемого на ступень (31) извлечения водорода, составляет 2280,0 кмоль/ч. Молярный расход потока (15) продувочного газа составляет 976,4 кмоль/ч. Оба потока вместе образуют смешанный поток (16) синтез-газа, характеризующийся молярным расходом 3256,4 кмоль/ч. В случае примера 2 получают в результате долю молярного расхода или молярную долю потока обогащенного водородом синтез-газа в смешанном потоке синтез-газа, составляющую 0,70.

Согласно примеру 2 доля молярного расхода или молярная доля части (14), удаленной из потока обогащенного водородом синтез-газа, в пересчете на общий молярный расход обогащенного водородом синтез-газа (13) составляет 0,091.

По сравнению с режимом способа согласно сравнительному примеру (фиг. 3) при том же объеме производства метанола-сырца (метанол-сырец - это смесь метанола и воды) с точки зрения потребления энергии вырисовывается следующая картина.

Параметр	Сравнительный пример	Пример 2
	(фиг. 3)	(фиг. 2)
Мощность компрессора синтез-газа / кВт	10756	8797
Мощность водород- ного компрессора	Н/д	84
Массовый расход природного газа для получения подпиточного газа / кг/ч	131664	131147
Получение метанола- сырца / кг/ч	209394	209394
Удельная мощность компрессора для ступени 30 компрессора / кВт/МТ (МТ = метрическая тонна)	51,37	42,42

Достигнутая экономия энергии в отношении мощности компрессора, необходимой для сжатия синтез-газа до давления процесса синтеза (ступень 30 компрессора на фиг. 3; ступень 41 компрессора с до-

### 044783

лей синтез-газа и водородный компрессор 40 на фиг. 2), приводит к годовой экономии энергии, составляющей 206548 ГДж (206548 ГДж/год).

Перечень ссылочных позиций:

перечень ссылочны	
100, 200	Способ, установка (настоящее изобретение)
300	Способ, установка (уровень техники)
11	Поток подпиточного газа
12, 51	Водородсодержащий поток
13, 18	Поток обогащенного водородом синтез-газа
14	Подпоток обогащенного водородом синтез-газа
15	Поток продувочного газа
16	Смешанный поток синтез-газа (настоящее изобретение)
17	Отходящий газ
19, 26, 28	Поток остаточного газа
20	Объединенный поток синтез-газа
21	Поток синтез-газа
22, 23, 24, 25 Поток продукта	
26	Поток остаточного газа
27	Поток метанола-сырца
30, 32, 41	Ступень компрессора
31	Ступень извлечения водорода
33, 36, 37	Теплообменник
38	Сепаратор
40	Водородный компрессор
60	Частичный поток подпиточного газа
61	Смешанный поток синтез-газа (уровень техники)
<ul><li>61</li><li>70</li></ul>	Смешанный поток синтез-газа (уровень техники) Средство дросселирования

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ (100, 200) получения метанола, где поток (11) подпиточного газа, полученный в установке для риформинга, содержащий водород и оксиды углерода, смешивают с водородсодержащим потоком (12, 51), полученным на ступени (31) извлечения водорода с получением потока (13, 18) обогащенного водородом синтез-газа, характеризующегося стехиометрическим числом SN, определяемым как  $SN=[n(H_2)-n(CO_2)]/[n(CO)+n(CO_2)]$ , где  $n(H_2)$ ,  $n(CO_2)$  и n(CO) представляет собой количество соответствующих компонентов упомянутого обогащенного водородом потока, выраженное в молях, и составляющим не менее 2,0, и при этом упомянутый поток обогащенного водородом синтез-газа объединяют с потоком (19, 28) остаточного газа и полученный объединенный поток обогащенного водородом синтез-газа с остаточным газом пропускают через слой катализатора (35) синтеза метанола при повышенном давлении и повышенной температуре с получением потока (22, 23, 24, 25) продукта, содержащего метанол и поток остаточного газа, и при этом поток продукта охлаждают и разделяют на поток метанола (27) и поток остаточного газа,

отличающийся тем, что

часть потока остаточного газа отводят в виде потока (15) продувочного газа и

- часть (14) потока обогащенного водородом синтез-газа отводят и объединяют с упомянутым потоком продувочного газа с получением смешанного потока (16) синтез-газа, и при этом упомянутый смешанный поток синтез-газа направляют на ступень извлечения водорода с получением водородсодержашего потока.
- 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что поток обогащенного водородом синтез-газа сжимают и часть сжатого потока (18) обогащенного водородом синтез-газа удаляют и объединяют с потоком продувочного газа.
- 3. Способ по п.2, отличающийся тем, что поток остаточного газа сжимают и объединяют со сжатым потоком обогащенного водородом синтез-газа и объединенные потоки пропускают через слой катализатора синтеза метанола.
- 4. Способ по п.1, отличающийся тем, что водородсодержащий поток сжимают с помощью водородного компрессора (40), и сжатый водородсодержащий поток объединяют с потоком подпиточного газа с получением потока обогащенного водородом синтез-газа, и часть потока обогащенного водородом синтез-газа удаляют и объединяют с потоком продувочного газа.
- 5. Способ по п.4, отличающийся тем, что поток обогащенного водородом синтез-газа и поток остаточного газа сжимают и вместе пропускают через слой катализатора синтеза метанола.
- 6. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что доля молярного расхода потока обогащенного водородом синтез-газа в смешанном потоке синтез-газа составляет от 0,10 до 0,95, предпочтительно от 0,20 до 0,90, более предпочтительно от 0,30 до 0,80 и наиболее предпочтительно от 0,50 до 0,75.
- 7. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что доля молярного расхода части, удаленной из потока обогащенного водородом синтез-газа, в пересчете на общий молярный расход обогащенного водородом синтез-газа составляет от 0,001 до 0,999, предпочтительно от 0,005 до 0,800, более предпочтительно от 0,010 до 0,500, еще более предпочтительно от 0,020 до 0,200 и наиболее предпочтительно от 0,050 до 0,100.
- 8. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что поток обогащенного водородом синтез-газа характеризуется стехиометрическим числом SN, составляющим от 2,00 до 2,20, предпочтительно от 2,02 до 2,10 и более предпочтительно от 2,05 до 2,07.
- 9. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что поток подпиточного газа характеризуется стехиометрическим числом SN, составляющим менее 2,0, предпочтительно от 1,70 до 1,95, более предпочтительно от 1,75 до 1,90 и наиболее предпочтительно от 1,78 до 1,85.
- 10. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что ступень извлечения водорода предусматривает устройство адсорбции с перепадом давления для удаления водорода из смешанного потока синтез-газа.
- 11. Способ по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что ступень извлечения водорода предусматривает ступень мембранного разделения для удаления водорода из смешанного потока синтез-газа.
- 12. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что водородсодержащий поток характеризуется долей водорода по меньшей мере 95% по объему, предпочтительно по меньшей мере 99% по объему, более предпочтительно по меньшей мере 99,5% по объему, еще более предпочтительно по меньшей мере 99,9% по объему.
- 13. Установка (100, 200) для получения метанола, содержащая следующие компоненты установки, находящиеся в сообщении по текучей среде друг с другом:

установку для риформинга для получения потока (11) подпиточного газа, содержащего водород и оксиды углерода;

ступень (31) извлечения водорода для получения водородсодержащего потока (12, 51), где установка для риформинга и ступень извлечения водорода выполнены таким образом, что поток (13) обогащенного водородом синтез-газа, характеризующийся стехиометрическим числом SN, определяемым как SN = $[n(H_2)-n(CO_2)]/[n(CO)+n(CO_2)]$ , где  $n(H_2)$ ,  $n(CO_2)$  и n(CO) представляет собой количество соответствующих компонентов упомянутого обогащенного водородом потока, выраженное в молях, и составляющим не менее 2,0, является получаемым из водородсодержащего потока и потока подпиточного газа;

ступень (34) реактора, содержащая слой (35) катализатора синтеза метанола, где ступень реактора выполнена с возможностью пропускания потока обогащенного водородом синтез-газа и потока (19, 26, 28) остаточного газа через слой катализатора синтеза метанола при повышенном давлении и повышенной температуре, и

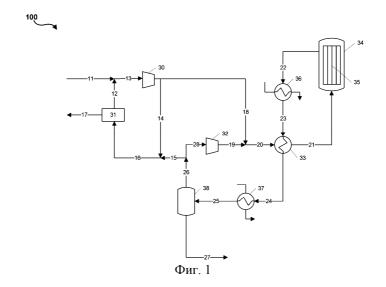
с возможностью получения потока (22, 23, 24, 25) продукта, содержащего метанол и поток остаточного газа;

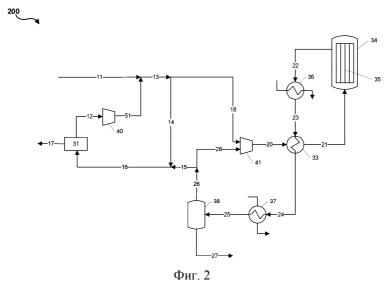
охлаждающее устройство (33, 36, 37) для охлаждения потока продукта, где охлаждающее устройство выполнено с возможностью извлечения метанола (27) из потока остаточного газа,

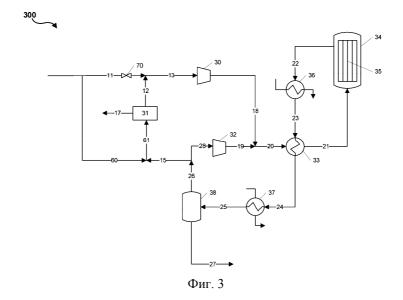
отличающаяся тем, что

установка выполнена с возможностью отведения части потока остаточного газа в виде потока продувочного газа, а также с возможностью отведения части потока синтез-газа и объединения его с потоком продувочного газа с возможностью получения смешанного потока (16) синтез-газа, при этом установка также выполнена с возможностью направления упомянутого смешанного потока синтез-газа на ступень извлечения водорода с получением упомянутого водородсодержащего потока.

14. Применение установки (100, 200) для получения метанола по п.13 в качестве установки для получения метанола из подпиточного газа, полученного с помощью автотермического риформинга и/или частичного окисления.







**Е**вразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2