

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202391571** (13) **A1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
2023.09.28

(51) Int. Cl. *C01B 3/38* (2006.01)  
*C01B 3/48* (2006.01)  
*C01B 3/50* (2006.01)  
*C07C 29/152* (2006.01)

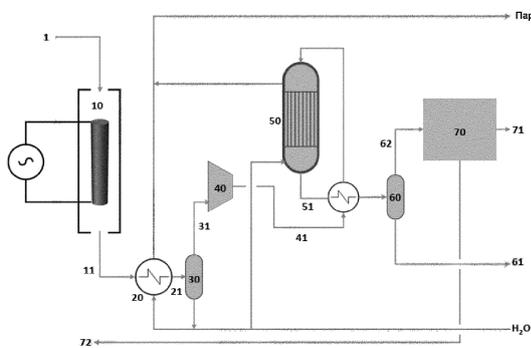
(22) Дата подачи заявки  
2021.12.14

**(54) ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА УГЛЕВОДОДОВ ДО ПОТОКОВ ПРОДУКТОВ  
МЕТАНОЛА И ВОДОРОДА**

(31) 20214171.9  
(32) 2020.12.15  
(33) EP  
(86) PCT/EP2021/085611  
(87) WO 2022/128993 2022.06.23  
(71) Заявитель:  
ТОПСЕЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:  
Моргенсен Петер Мельгаард, Нильсен  
Шарлотта Стуб (DK)  
(74) Представитель:  
Беляева Е.Н. (BY)

(57) Изобретение относится к способу и системе для повышения качества углеводородсодержащего исходного газа до потока продукта метанола и потока продукта водорода. В рамках способа/системы перед подачей в установку синтеза метанола поток синтез-газа сжимают до давления, превышающего давление подачи исходного углеводородного газа. Поток продукта водорода получают путем отделения потока с высоким содержанием водорода по ходу процесса после установки синтеза метанола.



**A1**

**202391571**

**202391571**

**A1**

## **Повышение качества углеводородов до потоков продуктов метанола и водорода**

### **ОБЛАСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

Изобретение относится к способу и системе для повышения качества углеводородсодержащего исходного газа до потока продукта метанола и потока продукта водорода.

### **УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ**

Во всем мире предпочтительным способом производства водорода является паровой риформинг метана.

Однако в условиях роста озабоченности вопросами изменения климата все больше внимания уделяется выбросам  $\text{CO}_2$ , связанным с извлечением водорода из  $\text{CH}_4$ . Поэтому все более привлекательным становится изучение варианта производства водорода с попутным улавливанием  $\text{CO}_2$  по так называемому маршруту «голубого водорода».

Как правило, этот маршрут включает процесс отделения  $\text{CO}_2$  промывкой амином от полученного синтез-газа, при помощи которого  $\text{CO}_2$  селективно извлекается из синтез-газа под давлением. Однако это происходит за счет обеспечения продукта  $\text{CO}_2$  низкого давления. Такой продукт  $\text{CO}_2$  низкого давления в последующем обычно необходимо подвергать сжатию для интеграции в другие области использования/применения. Спрос на  $\text{CO}_2$  также невелик, и зачастую лучше всего использовать  $\text{CO}_2$  низкого давления для секвестрации в резервуаре природного газа, что сопряжено с соответствующими техническими трудностями и затратами.

Целью изобретения является решение задач, связанных с известным уровнем техники, в частности, обеспечение полного или практически полного использования углерода при производстве голубого водорода.

## КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение описывает способ повышения качества углеводородсодержащего исходного газа до потока продукта метанола и потока продукта водорода, включающий следующие этапы:

- a) подачу углеводородсодержащего исходного газа в реактор риформинга,
- b) риформинг указанного углеводородсодержащего исходного газа в реакторе риформинга с получением первого потока синтез-газа,
- b1) при необходимости, подачу, по меньшей мере, части первого потока синтез-газа с этапа b) в реактор конверсии водяного газа с получением потока синтез-газа, прошедшего конверсию,
- c) охлаждение указанного первого потока синтез-газа и/или потока синтез-газа, прошедшего конверсию, в блоке охлаждения с получением второго потока синтез-газа,
- d) удаление воды из указанного второго потока синтез-газа в блоке удаления воды, с получением третьего потока синтез-газа,
- e) сжатие указанного третьего потока синтез-газа в компрессорной установке до первого давления, при этом указанное первое давление выше, чем давление подачи указанного исходного углеводородного газа, с получением четвертого потока синтез-газа,
- e1) при необходимости, подачу, по меньшей мере, части четвертого потока синтез-газа с этапа e) в установку удаления  $\text{CO}_2$ , с получением потока с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  и пятого потока синтез-газа,
- f) подачу, по меньшей мере, части четвертого потока синтез-газа и/или, по меньшей мере, части пятого потока синтез-газа с этапа (e) в установку синтеза метанола, с получением потока с высоким содержанием метанола,
- g) подачу, по меньшей мере, части потока с высоким содержанием метанола с этапа f) в сепаратор с получением потока продукта метанола и потока с высоким содержанием водорода.

Также предлагается система повышения качества исходного углеводородсодержащего газа до потока продукта метанола и потока продукта водорода, при этом указанная система включает:

- углеводородсодержащий сырьевой газ, предназначенный для подачи в реактор риформинга,
- реактор риформинга, выполненный с возможностью риформинга указанного углеводородсодержащего исходного газ; с получением за счет этого первого потока синтез-газа из реактора риформинга,
- при необходимости, реактор конверсии водяного газа, выполненный с возможностью получения, по меньшей мере, части первого потока синтез-газа из реактора риформинга и получения потока синтез-газа, прошедшего конверсию,
- блок охлаждения, выполненный с возможностью охлаждения указанного первого потока синтез-газа и/или потока синтез-газа, прошедшего конверсию и, таким образом, получения второго потока синтез-газа,
- блок удаления воды, выполненный с возможностью удаления воды из указанного второго потока синтез-газа и, таким образом, получения третьего потока синтез-газа,
- блок сжатия, выполненный с возможностью сжатия указанного третьего потока синтез-газа до первого давления, при этом указанное первое давление выше, чем давление подачи указанного исходного углеводородного газа, и, таким образом, получения четвертого потока синтез-газа,
- при необходимости, блок удаления  $\text{CO}_2$ , выполненный с возможностью получения, по меньшей мере, части четвертого потока синтез-газа и получения потока с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  и пятого потока синтез-газа,
- блок синтеза метанола, выполненный с возможностью конверсии, по меньшей мере, части четвертого потока синтез-газа и/или, по меньшей мере, части пятого потока синтез-газа в поток с высоким содержанием метанола,
- сепаратор, выполненный с возможностью получения потока продукта метанола и потока с высоким содержанием водорода из, по меньшей мере, части потока с высоким содержанием метанола.

Таким образом, настоящее изобретение обеспечивает альтернативный способ/систему получения голубого водорода, при которых для оптимизации извлечения углерода из синтез-газа используют комбинацию криогенного блока сепаратора  $\text{CO}_2$  и реактора по производству метанола. Эти две установки (криогенный блок сепаратора  $\text{CO}_2$  и реактор по производству метанола) преимущественно эксплуатируют при повышенных и близких давлениях и, следовательно, хорошо работают как последовательные операции. Таким образом, продукт  $\text{CO}_2$  становится более ценным, а также упрощается обращение с ним как с  $\text{CO}_2$  высокого давления, так и с жидким сырым метанолом.

Синергию между блоком сепарации  $\text{CO}_2$  и реактором по производству метанола также можно использовать, поскольку эта комбинация позволяет способу/системе изобретения переключаться между производством большого количества  $\text{CO}_2$  при низком объеме выпуска  $\text{MeOH}$  и производством большого количества  $\text{H}_2$ . В качестве альтернативы производство может быть переключено на выпуск малого объема  $\text{CO}_2$ , большого количества  $\text{MeOH}$  и более больших объемов  $\text{H}_2$ .

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ФИГУР

Фигура 1 представляет собой схематический чертеж системы для повышения качества исходного углеводородного газа до потока продукта метанола и потока продукта водорода.

Фигура 2 представляет собой схематический чертеж системы, аналогичной Фигуре 1, дополнительно включающей установку предварительного риформинга и установку газоочистки.

Фигура 3 представляет собой схематический чертеж системы, аналогичной Фигуре 1, дополнительно включающей блок удаления  $\text{CO}_2$ , расположенный между компрессорным блоком и установкой синтеза метанола.

Фигуры 4 и 5 представляют собой схематические чертежи систем по настоящему изобретению.

#### ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

Если не указано иное, приведенные процентные значения содержания газа представляют собой объемные проценты.

Модуль  $M$  синтез-газа задается следующей формулой  $M = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2}$ .

В первом аспекте предложен способ повышения качества углеводородсодержащего исходного газа до потока продукта метанола и потока продукта водорода.

На первом этапе (а) способа углеводородсодержащий сырьевой исходный газ подают в реактор риформинга. В данном контексте термин «углеводородсодержащее сырье» означает газ, содержащий один или более углеводородов и, возможно, другие компоненты. Таким образом, углеводородсодержащее сырье обычно включает углеводородный газ, такой как  $CH_4$ , и, при необходимости, также высшие углеводороды, часто в относительно небольших количествах, в дополнение к небольшим количествам других газов. Высшие углеводороды – это компоненты с двумя или более атомами углерода, например, этан и пропан. Примерами «углеводородсодержащего сырья» могут быть природный газ, бытовой газ, бензино-лигроиновая фракция или смесь метана и высших углеводородов, биогаз или сжиженный нефтяной газ. Углеводороды также могут быть компонентами с другими атомами, кроме углерода и водорода, такими как кислород или сера.

Углеводородсодержащее сырье может дополнительно содержать или смешиваться с еще одним сореагентным сырьем – водяным паром, водородом и, возможно, с другими компонентами, такими как монооксид углерода, диоксид углерода, азот и аргон. Как правило, углеводородсодержащее сырье имеет заданное соотношение углеводородов, водяного пара и водорода, а также потенциально диоксида углерода. Углеводородное сырье в большинстве практических областей применения будет содержать пар.

В соответствии с одним аспектом изобретения углеводородсодержащее сырье представляет собой биогаз. Биогаз представляет собой смесь газов, образующихся при разложении органических веществ в отсутствие кислорода. Биогаз можно производить из сырья, такого как сельскохозяйственные отходы, навоз, бытовые отходы, растительный материал, сточные воды, зеленые или пищевые отходы. Биогаз состоит в основном из метана ( $CH_4$ ) и диоксида углерода ( $CO_2$ ) и может содержать небольшое количество сероводорода ( $H_2S$ ), влаги,

силоксанов и, возможно, других компонентов. До 30% или даже 50% биогаза может представлено диоксидом углерода.

Углеводородсодержащее сырье может быть подвергнуто, по меньшей мере, добавлению пара (присутствует в качестве исходного сореагента), а, при необходимости, также и предварительной обработке (более подробно описано ниже).

В одном из вариантов осуществления изобретения углеводородсодержащее сырье представляет собой смесь  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , в которой концентрация  $\text{CH}_4$  составляет 5 - 50 мол.%, концентрация  $\text{CO}$  составляет 0,01 - 5%, концентрация  $\text{CO}_2$  составляет 0,1 - 50%, концентрация  $\text{H}_2$  составляет 1 - 10%, концентрация  $\text{H}_2\text{O}$  составляет 30 - 70%.

Термин «углеводородсодержащий исходный газ» охватывает как углеводородсодержащий исходный газ, так и очищенный углеводородсодержащий исходный газ, а также углеводородсодержащий исходный газ с добавлением пара и/или с добавлением водорода, и/или с добавлением отходящего газа установки синтеза метанола. Все компоненты углеводородсодержащего исходного газа по ходу процесса перед реактором риформинга подвергают давлению по отдельности или совместно. Давление компонентов углеводородсодержащего исходного газа выбирают таким образом, что давление внутри реактора риформинга находится в пределах 5 - 50 бар, предпочтительно 20 - 40 бар.

В некоторых случаях углеводородсодержащий исходный газ перед подачей в реактор риформинга может быть подвергнут предварительному риформингу. Например, когда углеводородсодержащий исходный газ представляет собой, например, поток сжиженного нефтяного газа и/или бензино-лигроиновую фракцию или исходный природный газ, по ходу процесса перед реактором риформинга может быть установлен блок предварительного риформинга, и способ может дополнительно включать этап предварительного риформинга углеводородного сырья вместе с паровым сырьем в блоке предварительного риформинга для получения углеводородсодержащего исходного газа.

В некоторых случаях углеводородсодержащий сырьевой газ может включать небольшое количество ядовитых веществ, таких как сера. В этом случае углеводородсодержащий исходный газ можно подвергнуть одной или нескольким

стадиям очистки, таким как десульфуризация. Следовательно, блок газоочистки может быть расположен по ходу процесса перед блоком предварительного риформинга, и способ может дополнительно включать этап очистки углеводородсодержащего исходного газа в указанном блоке газоочистки с получением углеводородсодержащего исходного газа.

На следующем этапе (b) способа углеводородсодержащий исходный газ подвергают риформингу в реакторе риформинга с получением первого потока синтез-газа. Реактор риформинга может включать трубчатый риформер, конвективный риформер, риформер с электрическим нагревом, автотермический риформер, риформер некаталитического частичного окисления (НЧО) или их комбинацию, в частности, комбинацию трубчатого риформера, установленного последовательно с автотермическим риформером, или комбинацию риформера с электрическим нагревом, установленного последовательно с автотермическим риформером.

Рабочее давление реактора риформинга обычно будет составлять 5 - 50 бар или более предпочтительно 15 - 40 бар. Температура газа на выходе из реактора риформинга, как правило, составляет 900 - 1150°C.

Типичный трубчатый риформер состоит из нескольких труб, заполненных гранулами катализатора, которые помещены в печь. Длина труб, как правило, составляет 10 - 13 метров, внутренний диаметр – 80 - 160 мм. Размещенные в печи горелки обеспечивают необходимое тепло для реакций за счет сжигания топливного газа. Максимальный средний тепловой поток по внутренней поверхности трубки зачастую составляет 80000 - 90000 ккал/ч/м<sup>2</sup>. Общее ограничение теплового потока обусловлено механическими факторами, в связи с чем мощность повышается за счет увеличения количества труб и размера печи. Подробная информация о реакторе риформинга типа трубчатого риформера представлена в научной литературе, например, «Производство синтез-газа для синтеза ФТ»; Глава 4, стр. 258-352, 2004.

#### *Автотермический риформер (АТР)*

Автотермический риформер обычно включает горелку, камеру сгорания и слой катализатора, заключенный внутри корпуса высокого давления с огнеупорной футеровкой. В АТР за частичным сжиганием углеводородсодержащего сырья

субстехиометрическими количествами кислорода следует паровой риформинг частично сожженного углеводородсодержащего исходного газа в неподвижном слое катализатора парового риформинга. Из-за высоких температур паровой риформинг частично происходит в камере сгорания. Реакции парового риформинга сопутствует реакция конверсии водяного газа. Как правило, на выходе из реактора газ находится на уровне равновесия реакций парового риформинга и водяного газа или близко к нему. Более подробная информация об АТР и его полное описание представлены литературе, например, в работе «Исследования в области химии поверхности и катализа», т. 152, «Производство синтез газа для синтеза Фишера-Тропша», глава 4, стр. 258–352, 2004.

Если реактор риформинга включает установку автотермического риформинга, то в указанную установку автотермического риформинга подают сырье с содержанием  $O_2$ . Сырье с содержанием  $O_2$  преимущественно представляет собой по существу чистый  $O_2$ , такой как с чистотой  $>90\%$ , предпочтительно с чистотой  $>95\%$  и еще более предпочтительно с чистотой  $>99\%$ .

Обычно выходящий из АТР газ имеет температуру  $900 - 1100^\circ C$ . Выходящий газ обычно содержит  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  и водяной пар. Кроме того, в выходящем газе в незначительных количествах могут присутствовать и другие компоненты, такие как метан, азот и аргон. Рабочее давление реактора АТР будет составлять  $5 - 50$  бар или более предпочтительно  $15 - 40$  бар.

#### *Риформер с электрическим нагревом (э-ПРМ)*

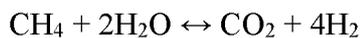
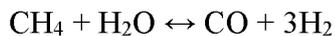
В одном предпочтительном аспекте реактор риформинга включает или состоит из риформера с электрическим нагревом. Установка парового риформинга метана с электрическим нагревом (эПРМ) представляет собой очень компактный реактор парового риформинга, что является преимуществом, особенно для небольших заводов.

Риформер с электрическим нагревом предпочтительно включает корпус высокого давления, в котором находится структурированный катализатор, при этом структурированный катализатор содержит макроскопическую структуру из электропроводящего материала. Макроскопическая структура поддерживает керамическое покрытие, причем указанное керамическое покрытие поддерживает каталитически активный материал. Этап риформинга в этом аспекте включает

дополнительный этап подачи электроэнергии через проводники, соединяющие источник питания, который расположен снаружи указанного корпуса высокого давления, и указанный структурированный катализатор, при этом ток пропускается через материал указанной макроскопической структуры, в результате чего обеспечивается нагрев, по меньшей мере, части структурированного катализатора до температуры, по меньшей мере, 500 °С.

Соответственно, электроэнергия, подаваемая в установку риформинга с электрическим нагревом, вырабатывается из возобновляемого источника энергии.

Структурированный катализатор установки риформинга с электрическим нагревом предназначен для парового риформинга. Эта реакция протекает по следующей схеме:



Структурированный катализатор состоит из металлической структуры, керамической фазы и активной фазы. В качестве металлической структуры может выступать FeCrAlloy, Alnico или подобные сплавы. Керамическая фаза может представлять собой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  или их комбинацию. Каталитически активный материал может представлять собой Ni, Ru, Rh, Ir или их комбинацию.

В одном из вариантов осуществления изобретения гранулы катализатора загружают поверх, вокруг, внутрь или под структурированным катализатором реактора риформинга. В качестве каталитического материала может выступать Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ni/ $\text{MgAl}_2\text{O}_3$ , Ni/ $\text{CaAl}_2\text{O}_3$ , Ru/ $\text{MgAl}_2\text{O}_3$  или Rh/ $\text{MgAl}_2\text{O}_3$ . Каталитически активный материал может представлять собой Ni, Ru, Rh, Ir или их комбинацию. Это может улучшить общую степень конверсии газа внутри риформера с электрическим нагревом.

В одном из вариантов осуществления изобретения структура(ы) имеет(ют) множество параллельных каналов, множество непараллельных каналов и/или множество лабиринтных каналов. Каналы имеют стенки, формирующие сами каналы. Можно использовать несколько различных форм и очертаний макроскопической структуры до тех пор, пока площадь поверхности

структурированного катализатора, на которую воздействует газ, не станет максимально возможной.

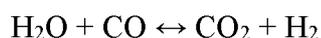
В одном из вариантов осуществления изобретения макроскопическая(ие) структура(ы) представляет(ют) собой экструдированные и спеченные структуры. В качестве альтернативы, макроскопическая(ие) структура(ы) представляет(ют) собой структуру(ы), напечатанную на 3D-принтере. Напечатанная на 3D-принтере структура может быть изготовлена с последующим спеканием или без него. Экструзия или 3D-печать макроскопической структуры и ее последующее спекание, которое проводится по желанию, обеспечивают получение макроскопической структуры однородной и когерентной формы, на которую впоследствии можно нанести керамическое покрытие.

Керамическое покрытие, которое может содержать каталитически активный материал, наносят на макроскопическую структуру перед вторым спеканием в окислительной атмосфере для образования химических связей между керамическим покрытием и макроскопической структурой. В качестве альтернативы, каталитически активный материал может наноситься на керамическое покрытие путем пропитки после второго спекания.

При использовании по тексту настоящего документа термины «технологии объёмной печати» и «3D-печать» означают технологию производства с использованием металлической добавки. Такие технологии производства с использованием металлической добавки включают процессы 3D-печати, при которых под автоматизированным управлением происходит соединение материала в определенную структуру с получением трехмерного объекта, в котором отверждение структуры осуществляется, например, путем спекания, с получением макроскопической структуры. Кроме того, такие технологии производства с использованием металлической добавки включают процессы 3D-печати, которые не требуют последующего спекания, например, технологию расплавления материала в заранее сформированном слое или технологию послойной электронно-лучевой плавки материала. Примерами таких технологий расплавления материала в заранее сформированном слое или послойной электронно-лучевой плавки являются процессы трехмерной печати с использованием лазерного луча, электронного луча или плазменной печати.

Предпочтительно каталитически активный материал представляет собой частицы, имеющие размер 5 - 250 нм. Керамическое покрытие может представлять собой, например, оксид, содержащий Al, Zr, Mg, Ce и/или Ca. Покрытие может представлять собой, например, алюминат кальция или алюмомагниевою шпинель. Такое керамическое покрытие может содержать дополнительные элементы, такие как La, Y, Ti, K или их комбинации. Предпочтительно проводники выполнены из материалов, отличных от макроскопической структуры. Проводники могут быть изготовлены, например, из железа, никеля, алюминия, меди, серебра или их сплава. Керамическое покрытие представляет собой электроизоляционный материал и, как правило, имеет толщину в диапазоне приблизительно 100 мкм, например, приблизительно 10 - 500 мкм.

На выполняемом, при необходимости, этапе b1), по меньшей мере, часть первого потока синтез-газа с этапа b) подают в реактор конверсии водяного газа с получением потока, прошедшего конверсию синтез-газа, в соответствии со следующими реакциями и термодинамическими ограничениями:



Специалист может выбрать подходящие реакторы конверсии водяного газа и необходимые рабочие условия. В одном аспекте весь первый поток синтез-газа с этапа b) подают в реактор конверсии водяного газа и подвергают конверсии. В другом аспекте только первую часть первого потока синтез-газа с этапа b) подают в реактор конверсии водяного газа и подвергают конверсии, а вторую часть первого потока синтез-газа подают в блок охлаждения на последующем этапе вместе со смещенным потоком синтез-газа. В других аспектах к первому потоку синтез-газа с этапа b) добавляют дополнительный пар, который подают в реактор конверсии водяного газа и подвергают конверсии. Использование этапа конверсии водяного газа позволяет регулировать соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  в первом потоке синтез-газа в соответствии с требованиями процессов, происходящих далее по ходу процесса.

На следующем этапе (c) способа первый поток синтез-газа и/или смещенный поток синтез-газа охлаждают в блоке охлаждения, с получением второго потока синтез-газа. Предпочтительно весь синтез-газ, т.е. как первый поток, так и поток синтез-газа, а также прошедший конверсию поток синтез-газа охлаждают в указанном блоке охлаждения.

Первый поток синтез-газа обычно выходит из реактора риформинга при температуре 800°C - 1200°C. Блок охлаждения снижает температуру во втором потоке синтез-газа до уровня ниже точки конденсации воды в потоке, например, до уровня 30°C - 50°C. Блок охлаждения может содержать более одной ступени охлаждения, например, две расположенные последовательно ступени охлаждения.

На следующем этапе (d) способа в установке для удаления воды из второго потока синтез-газа удаляют воду. Преимущественно это осуществляют путем мгновенной сепарации, чтобы получить третий поток синтез-газа. Под мгновенной сепарацией понимается сепаратор разделения фаз, в котором поток разделяют на жидкую и газовую фазы, которые находятся в термодинамическом фазовом равновесии или близко к нему при заданной температуре.

На следующем этапе (e) способа третий поток синтез-газа сжимают в компрессорной установке до первого давления, при этом указанное первое давление выше, чем давление подачи указанного углеводородного исходного газа, с получением четвертого потока синтез-газа.

Как правило, первое давление, до которого сжимают третий поток синтез-газа, составляет 50 - 150 бар и.д., предпочтительно 80 - 90 бар и.д. Напротив, давление подачи исходного углеводородного газа (и третьего потока синтез-газа), как правило, составляет 20 - 50 бар и.д., предпочтительно 25 - 35 бар и.д. Компрессорная установка может содержать два или более установленных последовательно компрессоров. В конфигурации изобретения одна и та же компрессорная установка способствует удалению CO<sub>2</sub> и синтезу метанола далее по ходу процесса, что позволяет выполнять эти операции без промежуточного сжатия.

Способ может, при необходимости, включать этап (e1) подачи, по меньшей мере, части четвертого потока синтез-газа с этапа e) в блок удаления CO<sub>2</sub>, чтобы за счет этого получить, по меньшей мере, поток с высоким содержанием CO<sub>2</sub>, а также пятый поток синтез-газа. Под удалением CO<sub>2</sub> подразумевается процесс отделения CO<sub>2</sub> от технологического газа. Удаление CO<sub>2</sub> может обеспечиваться такими методами, как абсорбция CO<sub>2</sub>, мембранное или криогенное разделение. Как правило, методы удаления CO<sub>2</sub> предпочтительно применять при повышенном давлении.

В конкретном варианте осуществления изобретения блок удаления  $\text{CO}_2$  представляет собой криогенный сепаратор. Как правило, при криогенной сепарации используют фазовый переход различных частиц в газе для выделения отдельных компонентов (например,  $\text{CO}_2$ ) из газовой смеси путем регулирования температуры, что обычно происходит при температуре ниже  $-50^\circ\text{C}$ . Такая установка криогенной сепарации обычно включает первую ступень охлаждения синтез-газа, за которой следует криогенный блок мгновенной сепарации для отделения жидкого конденсата от газовой фазы. Охлаждение для первой ступени охлаждения может быть обеспечено продуктом, полученным из криогенного блока мгновенной сепарации, возможно, в сочетании с другими хладагентами. При необходимости, один или несколько продуктов из блока удаления  $\text{CO}_2$  могут быть расширены до некоторой степени, за счет чего можно понизить температуру технологического газа для этой ступени охлаждения. Криогенная сепарация  $\text{CO}_2$  должна осуществляться при повышенном давлении, по крайней мере, выше тройной точки  $\text{CO}_2$ , что призвано обеспечить возможность конденсации  $\text{CO}_2$ . Таким образом, подходящий режим давления находится, по меньшей мере, выше тройной точки в 5 бар, причем повышенное давление приводит к повышенному выходу жидкости.

Под абсорбцией  $\text{CO}_2$  понимается блок, использующий для удаления  $\text{CO}_2$  из технологического газа такой процесс, как химическая абсорбция. При химической абсорбции содержащий  $\text{CO}_2$  газ проходит над растворителем, который вступает в реакцию с  $\text{CO}_2$  и таким образом связывает его. Большинство химических растворителей представляют собой амины, классифицируемые как первичные амины, например, моноэтаноламин (МЭА) и дигликольамин (ДГА), вторичные амины как диэтаноламин (ДЭА) и диизопропаноламин (ДИПА) или третичные амины как триэтаноламин (ТЭА) и метилдиэтиламиноламин (МДЭА), но также можно использовать аммиак и жидкие карбонаты щелочных металлов, такие как  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaCO}_3$ .

Под мембраной понимается разделение через, по крайней мере, частично твердый барьер, такой как полимер, где перенос отдельных видов газа происходит на разных скоростях, которые зависят от их проницаемости. Это позволяет повышать концентрацию или разбавлять компонент в ретентате мембраны.

Поток с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  (или конденсат с высоким содержанием  $\text{CO}_2$ , если блок удаления  $\text{CO}_2$  представляет собой криогенный сепаратор) обычно обогащен  $\text{CO}_2$ , например, с чистотой  $>80\%$ , предпочтительно  $>90\%$ . Более высокая степень чистоты при необходимости может быть достигнута путем дистилляции или других методов очистки.

На следующем этапе (f) способа, по меньшей мере, часть четвертого потока синтез-газа и/или по меньшей мере, часть пятого потока синтез-газа (если таковой имеется) подают в установку синтеза метанола. Поток с высоким содержанием метанола подают в указанную установку синтеза метанола из четвертого и/или пятого потока(ов) синтез-газа.

Под термином «установка синтеза метанола» понимают один или несколько реакторов, выполненных с возможностью конверсии синтез-газа в метанол. Такими реакторами могут быть, например, реактор с кипящей водой, адиабатический реактор, реактор с конденсацией метанола или реактор с газовым охлаждением. Кроме того, эти реакторы могут представлять собой множество параллельных корпусов реакторов и последовательных корпусов реакторов с промежуточным теплообменом и/или конденсацией продукта. Очевидно, что установка синтеза метанола также содержит оборудование для рециркуляции и повышения давления сырья для реактора(ов) метанола в системах, где это считается выгодным.

В одном предпочтительном аспекте первую часть четвертого потока синтез-газа с этапа e) подают в блок удаления  $\text{CO}_2$  с получением потока с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  и пятого потока синтез-газа. Вторую часть четвертого потока синтез-газа в блок удаления  $\text{CO}_2$  не подают. По меньшей мере, часть пятого потока синтез-газа (из блока удаления  $\text{CO}_2$ ) подают в установку синтеза метанола вместе со второй частью четвертого потока синтез-газа. За счет регулировки доли четвертого потока синтез-газа, который подают в блок удаления  $\text{CO}_2$ , по сравнению с долей, подаваемой непосредственно в установку синтеза метанола, можно регулировать молярное соотношение между потоком продукта метанола и потоком продукта водорода. При увеличении доли четвертого потока синтез-газа, подаваемого в установку удаления  $\text{CO}_2$ , как правило уменьшается относительное количество потока продукта метанола по сравнению с потоком продукта водорода. Это позволяет изменять соотношение между продуктами  $\text{H}_2$  и метанола на

установке и, следовательно, повышает маневренность установки в соответствии с производственными потребностями.

На следующем этапе (g) по меньшей мере, часть потока с высоким содержанием метанола с этапа f) подают в сепаратор. Поток с высоким содержанием метанола разделяют в сепараторе, с получением потока продукта метанола и потока с высоким содержанием водорода. Сепаратор преимущественно представляет собой мгновенный сепаратор. Часто поток продукта метанола впоследствии будет расширяться, и любые адсорбированные газовые частицы в газе будут испаряться, вторую стадию разделения с мгновенным сепаратором низкого давления предпочтительно также проводят с получением потока продукта метанола низкого давления.

Поток продукта метанола, который может быть получен из сепаратора, содержит более 90% метанола, предпочтительно более 95% метанола. Среди других второстепенных компонентов вода и  $\text{CO}_2$ , а также предполагаемые побочные продукты синтеза метанола, такие как ацетон и этанол. Качество потока продукта метанола можно повысить до потока продукта метанола более высокого качества, например, более 98% или более 99% метанола. Поток продукта метанола можно использовать в производстве других потоков полезных продуктов, например, бензина, авиационного топлива, формальдегида, уксусной кислоты или этилена. Данный способ может дополнительно включать этап конверсии, по меньшей мере, части потока продукта метанола в транспортное топливо. В варианте осуществления способ дополнительно включает стадию повышения качества потока продукта метанола до метанола топливного качества (т.е. >80%). В одном варианте осуществления поток продукта метанола модернизируется до метанола химической чистоты (т.е. >99%).

Повышение качества потока продукта метанола обычно приводит к получению потока отходящих газов, включающего спирты, кетоны и прочие потенциальные побочные продукты синтеза метанола. Этот поток отходящих газов можно рециркулировать и использовать, например, в качестве топлива для нагревания одного или нескольких блоков, расположенных в способе/системе изобретения ранее по ходу процесса. В качестве альтернативы, часть этого потока отходящих газов может представлять собой часть углеводородсодержащего

исходного газа. Этот поток отходящего газа также может быть объединен с потоком отходящего газа из блока очистки  $H_2$  (см. ниже).

На дополнительном этапе (h), используемом, при необходимости, по меньшей мере, часть потока с высоким содержанием водорода с этапа g) подают в блок очистки  $H_2$ . Блок очистки  $H_2$  разделяет поток с высоким содержанием водорода на поток продукта водорода и поток отходящего газа. Блок очистки  $H_2$  соответственно представляет собой блок короткоциклового абсорбции (КЦА), мембранный блок или криогенный сепаратор. Поток продукта водорода, который можно получить из блока очистки  $H_2$ , содержит более 95% водорода, предпочтительно более 98% водорода, еще более предпочтительно более 99% водорода. К другим второстепенным компонентам можно отнести азот. Поток продукта водорода можно улучшить до потока продукта водорода более высокого качества, например, с содержанием водорода более 99,5% или более 99,9%. При использовании КЦА водородный продукт может подаваться почти при том же давлении, что и поток с высоким содержанием водорода с этапа g). В таком варианте осуществления способ изобретения позволяет использовать химическую установку такой конфигурации, которая производит  $CO_2$  при повышенном давлении (например, выше 50 бар и.д.) и  $H_2$  при повышенном давлении (например, выше 50 бар и.д.), в то же время обеспечивая выпуск жидкого метанола. За счет этого дальнейшая обработка каждого отдельного объема продуктов на выходе становится выгодной, поскольку упрощается процесс его передачи и интеграции.

Поток отходящего газа из установки очистки  $H_2$  содержит смесь  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$  и  $CO$  с небольшими количествами  $N_2$  и метанола. Этот поток отходящих газов можно рециркулировать и использовать, например, в качестве топлива для нагревания одного или нескольких блоков, расположенных в способе/системе изобретения ранее по ходу процесса.

Оставшуюся часть потока с высоким содержанием водорода с этапа g), которую не используют для производства водорода, можно предпочтительно сжать и вернуть в установку (50) синтеза метанола (этап f) в виде потока рециркуляции в контуре метанола. За счет изменения относительного соотношения частей потока с высоким содержанием водорода и потока рециркуляции метанола можно изменить и соотношение объемов выпуска  $H_2$  и метанола. Наличие относительно высокой

доли потока рециркуляции метанола обеспечивает более низкую долю объемов производства водорода при повышенном производстве метанола.

Способ и система по изобретению позволяют регулировать молярное соотношение между потоком продукта водорода и потоком продукта метанола, и способ может дополнительно включать этап регулирования молярного соотношения между потоком продукта водорода и потоком продукта метанола. Например, от соотношения в диапазоне 2,5 - 5 к соотношению в диапазоне 1 - 2,5 или наоборот. В одном из вариантов осуществления изобретения соотношение между потоком продукта водорода и потоком продукта метанола изменяется с 3,5 до 2,5. В еще одном варианте осуществления изобретения соотношение изменено с 2,0 на 2,8. В третьем варианте соотношение изменено с 2,8 на 1,8. Соотношение, вероятно, также может быть изменено более мелкими шагами, например, с 3,8 до 3,0 или наоборот. Или же изменение может быть с 2.0 на 2.3, или наоборот.

Одним из способов регулирования этого соотношения является регулирование доли четвертого потока синтез-газа, подаваемого в блок удаления  $\text{CO}_2$ , как указано выше.

Другой способ регулирования этого соотношения заключается в регулировании количества  $\text{CO}_2$ , которое конденсируется в блоке удаления  $\text{CO}_2$ , по отношению к содержанию  $\text{CO}_2$  в четвертом потоке синтез-газа. За счет увеличения количества  $\text{CO}_2$ , которое конденсируется в блоке удаления  $\text{CO}_2$ , по отношению к содержанию  $\text{CO}_2$  в четвертом синтез-газе молярное соотношение между потоком продукта метанола и потоком продукта водорода уменьшается. Увеличение количества  $\text{CO}_2$ , сконденсированного в блоке удаления  $\text{CO}_2$ , может обеспечиваться за счет снижения рабочей температуры в блоке удаления  $\text{CO}_2$ . Соответствующий режим работы блока удаления  $\text{CO}_2$  в виде криогенного сепаратора составляет от приблизительно  $-30^\circ\text{C}$  до  $-80^\circ\text{C}$ .

Другим способом регулирования этого соотношения является регулирование количества первого синтез-газа, подаваемого в реактор конверсии водяного газа. При увеличении относительного количества потока, прошедшего конверсию синтез-газа молярное соотношение между потоком продукта метанола и потоком продукта водорода уменьшается.

В соответствии с одним аспектом изобретения способ по изобретению дополнительно включает этап подачи содержащего  $\text{CO}_2$  сырья в реактор риформинга, предпочтительно в смеси с указанным углеводородсодержащим исходным газом. Таким образом, содержащее  $\text{CO}_2$  сырье может регулироваться таким образом, что модуль указанного первого потока синтез-газа находится в подходящем диапазоне, например, в диапазоне 1,5 - 2,5. В одном из вариантов осуществления изобретения содержащее  $\text{CO}_2$  сырье, по меньшей мере, частично подается за счет  $\text{CO}_2$ , сконденсированного в блоке удаления  $\text{CO}_2$ . Содержащее  $\text{CO}_2$  сырье также может, по меньшей мере, частично поступать с отходящим газом блока очистки метанола.

Если реактор риформинга включает автотермический риформер, и если в указанный автотермический риформер подают содержащее  $\text{O}_2$  сырье, способ может дополнительно включать этап регулирования подачи содержащего  $\text{O}_2$  сырья, в результате чего модуль указанного первого потока синтез-газа будет находиться в пределах 1,5 - 2,5. Это обеспечивает альтернативный или дополнительный способ регулирования модуля первого потока синтез-газа до предпочтительного диапазона для синтеза метанола.

Способ может дополнительно включать этап подачи содержащего  $\text{H}_2$  сырья по ходу процесса перед установкой синтеза метанола. Содержащее  $\text{H}_2$  сырье предпочтительно представляет собой сырье, состоящее из практически чистого (т.е. >99%)  $\text{H}_2$ . Содержащее  $\text{H}_2$  сырье предпочтительно подают в установку синтеза метанола в смеси с, по меньшей мере, частью четвертого потока синтез-газа и/или по меньшей мере, частью пятого потока синтез-газа. В качестве альтернативы, содержащее  $\text{H}_2$  сырье подают к углеводородсодержащему исходному газу.

Преимущество заключается в том, что содержащее  $\text{H}_2$  сырье подают в компрессорную установку в смеси с третьим потоком синтез-газа. Такая конфигурация позволяет избежать предварительного сжатия водородсодержащего сырья и обеспечивает объединенный четвертый поток синтез-газа с необходимым модулем и при необходимом давлении.

Содержащее  $\text{H}_2$  сырье также может подаваться в углеводородсодержащий исходный газ и использоваться в качестве восстановительного газа, необходимого для углеводородсодержащего исходного газа.

Способ может дополнительно включать этап регулирования содержащего  $H_2$  сырья таким образом, что модуль указанного четвертого и/или пятого потока синтез-газа находится в диапазоне 1,5 - 2,5. Модуль определяется на входе в установку синтеза метанола.

Молярное соотношение между потоком продукта метанола и потоком продукта водорода также можно изменить за счет регулировки содержащего  $CO_2$  сырья, содержащего  $O_2$  сырья, и/или содержащего  $H_2$  сырья. Увеличение количества содержащего  $CO_2$  сырья приведет к увеличению доли производства потока продукта метанола по отношению к потоку продукта водорода. Увеличение количества содержащего  $O_2$  сырья обеспечит увеличение доли потока продукта метанола по отношению к потоку продукта водорода. Увеличение количества содержащего  $H_2$  сырья обеспечит увеличение доли потока продукта водорода по отношению к потоку продукта метанола.

В одном конкретном аспекте способа предусмотрен блок электролиза. Способ дополнительно включает этап образования содержащего  $H_2$  сырья и содержащего  $O_2$  сырья в блоке электролиза из водного сырья, а также способ дополнительно включает этап(ы) подачи, по меньшей мере, части указанного содержащего  $H_2$  сырья в установку синтеза метанола и/или, по меньшей мере, части указанного содержащего  $O_2$  сырья в автотермический риформер. Включение такой электролизной установки позволяет легко получать  $H_2$  и  $O_2$  без необходимости использования ископаемых видов топлива. В предпочтительном варианте осуществления изобретения блок электролиза представляет собой твердооксидный электролизер.

В одном из вариантов осуществления изобретения блок электролиза представляет собой высокотемпературную электролизную установку, такую как твердооксидный электролизер, а исходная вода для блока электролиза представляет собой пар, полученный в результате других процессов в рамках осуществления данного способа. Например, пар образуется в установке синтеза метанола и/или в блоке охлаждения для первого синтез-газа.

В соответствии с одним аспектом изобретения предусматривается система для повышения качества углеводородсодержащего исходного газа до потока продукта метанола и потока продукта водорода. Все конструктивные признаки,

представленные выше в отношении способа по данному изобретению, также относятся к системе по изобретению.

В общих чертах система включает в себя:

- углеводородсодержащий сырьевой газ, предназначенный для подачи в реактор риформинга,
- реактор риформинга, выполненный с возможностью риформинга указанного углеводородсодержащего исходного газ; с получением за счет этого первого потока синтез-газа из реактора риформинга,
- при необходимости, реактор конверсии водяного газа, выполненный с возможностью получения, по меньшей мере, части первого потока синтез-газа из реактора риформинга и получения потока синтез-газа, прошедшего конверсию,
- блок охлаждения, выполненный с возможностью охлаждения указанного первого потока синтез-газа и/или потока синтез-газа, прошедшего конверсию и, таким образом, получения второго потока синтез-газа,
- блок удаления воды, выполненный с возможностью удаления воды из указанного второго потока синтез-газа и, таким образом, получения третьего потока синтез-газа,
- блок сжатия, выполненный с возможностью сжатия указанного третьего потока синтез-газа до первого давления, при этом указанное первое давление выше, чем давление подачи указанного исходного углеводородного газа, и, таким образом, получения четвертого потока синтез-газа,
- при необходимости, блок удаления  $\text{CO}_2$ , выполненный с возможностью получения, по меньшей мере, части четвертого потока синтез-газа и получения потока с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  и пятого потока синтез-газа,
- блок синтеза метанола, выполненный с возможностью конверсии, по меньшей мере, части четвертого потока синтез-газа и/или, по меньшей мере, части пятого потока синтез-газа в поток с высоким содержанием метанола,

- сепаратор, выполненный с возможностью получения потока продукта метанола и потока с высоким содержанием водорода из, по меньшей мере, части потока с высоким содержанием метанола.

Вся информация о блоках и реакторах в системе по изобретению аналогична той, что приведена выше при описании способа по изобретению.

В соответствии с одним аспектом осуществления системы первая часть четвертого потока синтез-газа предназначена для подачи в блок удаления  $\text{CO}_2$ , с получением потока с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  и пятого потока синтез-газа; и при этом по меньшей мере, часть пятого потока синтез-газа предназначена для подачи в указанную установку синтеза метанола вместе со второй частью четвертого потока синтез-газа. Устроенная таким образом система позволяет легко регулировать состав потока синтез-газа на входе в установку синтеза метанола.

В другом аспекте система дополнительно включает содержащее  $\text{CO}_2$  сырье, которое предназначено для подачи в указанный реактор риформинга, предпочтительно в смеси с указанным углеводородсодержащим исходным газом. Наличие этого сырья в виде  $\text{CO}_2$  позволяет по мере необходимости регулировать модуль потока синтез-газа.

Система может дополнительно включать установку автотермического риформинга. В этом случае в системе дополнительно имеется содержащее  $\text{O}_2$  сырье, которое предназначено для подачи в указанную установку автотермического риформинга.

Система может дополнительно включать содержащее  $\text{H}_2$  сырье, подача которого предусмотрена в точке по ходу процесса перед установкой синтеза метанола, предпочтительно в смеси с, по меньшей мере, частью четвертого потока синтез-газа и/или с, по меньшей мере, частью пятого потока синтез-газа.

Таким образом, молярное соотношение между потоком продукта метанола и потоком продукта водорода можно изменить за счет регулировки содержащего  $\text{CO}_2$  сырья, содержащего  $\text{O}_2$  сырья и/или содержащего  $\text{H}_2$  сырья.

Как указано выше для данного способа, система согласно данному изобретению может дополнительно включать блок электролиза, причем указанный блок электролиза выполнен с возможностью получения содержащего  $\text{H}_2$  сырья и содержащего  $\text{O}_2$  сырья из водного сырья, при этом указанная система

дополнительно выполнена с возможностью подачи указанного содержащего  $H_2$  сырья из указанного блока электролиза в установку синтеза метанола и/или подачи указанного содержащего  $O_2$  сырья из указанного блока электролиза в автотермический риформер (если он предусмотрен).

Реактор риформинга может включать трубчатый риформер, конвективный риформер, риформер с электрическим нагревом, автотермический риформер или их комбинацию, в частности, комбинацию трубчатого риформера, установленного последовательно с автотермическим риформером, или комбинацию риформера с электрическим нагревом, установленного последовательно с автотермическим риформером.

В частности, реактор риформинга может представлять собой риформер с электрическим нагревом. Риформер с электрическим нагревом соответственно включает кожух высокого давления, содержащий структурированный катализатор, причем указанный структурированный катализатор содержит макроскопическую структуру из электропроводящего материала, при этом указанная макроскопическая структура поддерживает керамическое покрытие, а указанное керамическое покрытие поддерживает каталитически активный материал, и при этом электрические проводники, соединяющие источник электропитания, расположены снаружи указанного корпуса высокого давления и приспособлены для подачи электроэнергии к указанному структурированному катализатору, что позволяет электрическому току проходить через указанный материал макроскопической структуры, за счет чего, по меньшей мере, часть структурированного катализатора нагревается до температуры, по меньшей мере,  $500^{\circ}C$ .

Блок очистки  $H_2$  соответственно представляет собой блок короткоцикловой абсорбции (КЦА), мембранный блок или криогенный сепаратор. Сепаратор представляет собой мгновенный сепаратор.

Система по настоящему изобретению может включать установку предварительного риформинга, расположенную по ходу процесса перед реактором риформинга и предназначенную для предварительного риформинга углеводородсодержащего исходного газа. Аналогичным образом, система может включать блок очистки газа, расположенный по ходу процесса перед реактором

предварительного риформинга и предназначенный для очистки углеводородсодержащего исходного газа.

Далее приводится подробное описание вариантов осуществления изобретения со ссылкой на прилагаемые чертежи. Приводится описание примеров вариантов осуществления, достаточно подробное для иллюстрации изобретения. Тем не менее, такое подробное описание не ограничивает возможные модификации вариантов осуществления; напротив, цель состоит в том, чтобы охватить все возможные модификации, эквивалентные и альтернативные варианты, которые соответствуют существу и объему настоящего изобретения, согласно определению в прилагаемой формуле изобретения.

### ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

На Фигуре 1 представлен схематический чертеж системы для повышения качества углеводородсодержащего исходного газа 1 до потока 61 продукта метанола и потока 71 продукта водорода.

В показанном варианте осуществления изобретения углеводородсодержащий исходный газ 1 приготавливают выше по ходу процесса с заданным соотношением пара, углеводородов и других компонентов исходного сырья. Его подают в реактор 10 риформинга для содействия паровому риформингу, который обеспечивает первый поток 11 синтез-газа. Основная функция реактора риформинга заключается в повышении температуры газа, предпочтительно до температуры в диапазоне 800 - 1200°C, например, около 1000°C, при этом облегчаются эндотермические реакции парового риформинга, что обеспечивает возможность преобразования углеводородсодержащего исходного газа в первый синтез-газ, содержащий, по меньшей мере, CO и H<sub>2</sub>. В показанном варианте осуществления система включает установку 10 парового риформинга метана с электрическим нагревом (эПРМ), хотя при этом можно использовать и другие реакторы риформинга. Первый поток 11 синтез-газа охлаждают в блоке 20 охлаждения. В текущем варианте осуществления показан только один теплообменник, но можно использовать и множество теплообменников. Блок 20 охлаждения охлаждает горячий первый поток 11 синтез-газа, предпочтительно до температуры ниже точки росы потока, например, 30 - 50°C. В варианте осуществления, показанном на Фигуре 1, это обеспечивает двухфазный поток в качестве второго потока 21 синтез-газа. Таким образом, конденсат второго потока 21 синтез-газа можно удалить в блоке удаления воды 30,

который в текущем варианте осуществления представляет собой мгновенный сепаратор. В этой конфигурации основная часть воды из синтез-газа может быть удалена, и обычно содержание воды в третьем синтез-газе составляет менее 1%.

Затем третий поток 31 синтез-газа сжимают в компрессорной установке 40 до давления, превышающего давление подачи указанного исходного углеводородного газа 1. Компрессорная установка 40 обеспечивает получение четвертого потока 41 синтез-газа. Как указано выше, давление четвертого потока синтез-газа обычно составляет 50 - 150 бар и.д., предпочтительно 80 - 90 бар и.д. Напротив, давление подачи исходного углеводородного газа (и третьего потока синтез-газа), как правило, составляет 20 - 40 бар и.д., предпочтительно 25 - 35 бар и.д.

Четвертый поток 41 синтез-газа может дополнительно нагреваться в теплообменнике перед подачей в установку 50 синтеза метанола для достижения в ней достаточной активности.

В системе, показанной на Фигуре 1, четвертый поток 41 синтез-газа подают в установку 50 синтеза метанола. Поток 51 с высоким содержанием метанола (обычно с содержанием метанола 20 - 30%) выводят из установки синтеза метанола.

По меньшей мере, часть потока 51 с высоким содержанием метанола (и предпочтительно весь этот поток) подают в сепаратор 60. Сепаратор 60 выполнен с возможностью получения потока 61 продукта метанола и потока 62 с высоким содержанием водорода из, по меньшей мере, части потока 51 с высоким содержанием метанола. В системе, показанной на Фигуре 1, сепаратор 60 представляет собой мгновенный сепаратор.

По меньшей мере, часть потока 62 с высоким содержанием водорода из сепаратора подают в блок 70 очистки  $H_2$  (который может представлять собой блок короткоциклового адсорбции (КЦА), мембранный блок или блок криогенного разделения). В блоке очистки  $H_2$  поток 62 с высоким содержанием водорода разделяют на поток 71 продукта водорода и поток 72 отходящего газа.

Показанная на Фигуре 2 система включает все элементы Фигуры 1, а также блок 8 газоочистки, например, блок десульфуризации, и предварительный риформер 9. Также имеется секция 100 предварительного нагрева для нагрева различных исходных газов перед риформингом.

Углеводородное сырье 1А предварительно нагревают в секции 100 предварительного нагрева и направляют в блок 8 газоочистки. Очищенное предварительно нагретое углеводородное сырье 1В направляют из блока 8 газоочистки обратно в секцию 100 предварительного нагрева для дальнейшего нагревания. Кроме того, к очищенному подогретому углеводородному сырью 1В добавляют пар 1С, и полученную смесь направляют в предварительный риформер 9. Прошедший предварительный риформинг газ 1 выходит из предварительного риформера 9 и снова нагревается в секции 100 предварительного нагрева, в результате чего получают углеводородсодержащий исходный газ 1, который затем подают в эПРМ 10.

Также на Фигуре 2 показано, что, по меньшей мере, часть потока 72 отходящих газов из блока 70 очистки  $H_2$  рециркулируют в качестве топлива для нагрева секции 10 предварительного нагрева и/или эПРМ. Используемая в качестве топлива 81 часть может смешиваться с воздухом для нагрева секции 100 предварительного нагрева. Рециркулируемая в углеводородсодержащее сырье 82 часть может сжиматься с помощью компрессора 90 для достижения подходящего давления смешения.

Показанная на Фигуре 3 система включает все элементы Фигуры 1, а также блок 80 удаления  $CO_2$  в виде криогенного сепаратора 80', который расположен между компрессорной установкой 40 и установкой 50 синтеза метанола. На Фигуре 3, по меньшей мере, часть четвертого потока 41 синтез-газа из компрессорной установки 40 подают в криогенный сепаратор 80'. В варианте изобретения, показанном на Фигуре 3, криогенный сепаратор включает блок охлаждения, за которым следует мгновенный сепаратор, после которого расположен блок нагрева. На выходе из криогенного сепаратора получают поток 82 с высоким содержанием  $CO_2$  и пятый поток 81 синтез-газа. Поток 82 с высоким содержанием  $CO_2$  содержит, по существу, чистый  $CO_2$ . В точке разделения, показанной на Фигуре 3,  $CO_2$  будет находиться в жидкой фазе под высоким давлением, которое подходит для интеграции с другими частями процесса.

Пятый поток 81 синтез-газа отличается от четвертого потока 41 синтез-газа главным образом содержанием  $CO_2$ . Содержание  $CO_2$  в пятом потоке 81 синтез-газа обычно составляет менее 10%.

В системе на Фигуре 3 установкой синтеза метанола выполнена с возможностью обеспечения преобразования, по меньшей мере, части четвертого потока 41 синтез-газа и/или, по меньшей мере, части пятого потока 81 синтез-газа в поток 51 с высоким содержанием метанола. При необходимости, как показано пунктирной стрелкой на Фигуре 3, часть четвертого потока 41 синтез-газа обходит криогенный сепаратор 80' и смешивается с пятым потоком 81 синтез-газа. Смешанные четвертый 41 и пятый 81 потоки синтез-газа совместно направляются в установку 50 синтеза метанола. Это позволяет по усмотрению регулировать состав (объединенного) потока синтез-газа, подаваемого в установку 50 синтеза метанола, (и тем самым регулировать соотношение двух потоков продуктов).

Показанная на Фигуре 4 система включает все элементы Фигуры 3, но при этом содержит другой вариант криогенного сепаратора 80', в котором охлаждение и нагрев технологического газа обеспечивается за счет применения конфигурации типа подачи-оттока. Обратите внимание, что охлаждения в этом сепараторе недостаточно для достижения желаемых температур, и потребуются дополнительное или комбинированное охлаждение с дополнительным потоком.

Показанная на Фигуре 5 система включает все элементы Фигуры 3, а также реактор 14 конверсии водяного газа, расположенный далее по ходу процесса после реактора 10 риформинга. В этом варианте осуществления изобретения первый синтез-газ частично охлаждают до температуры выше точки росы газа, а затем подвергают реакции в реакторе конверсии водяного газа. За счет этого значительная часть CO в синтез-газе превращается в CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> при взаимодействии с H<sub>2</sub>O. Этот вариант осуществления позволяет увеличить производство водорода по отношению к метанолу из системы.

Изобретение проиллюстрировано описанием различных вариантов осуществления, и хотя эти варианты осуществления описаны довольно подробно, заявитель не намерен ограничивать объем прилагаемой формулы изобретения таким подробным описанием. Специалистам в данной области очевидны дополнительные преимущества и возможные модификации. Следовательно, изобретение в общих аспектах не ограничивается приведенными конкретными деталями, типичными способами и пояснительными примерами. Соответственно, допустимы отклонения от таких деталей без искажения сущности или объема общей изобретательской концепции заявителя.

## ПРИМЕР 1

В Таблице 1 и Таблице 2 показаны технологические данные из примера изобретения, в чем-то похожего на вариант осуществления, изображенный на Фигуре 5. Предусмотрен углеводородсодержащий исходный газ (1), который подвергают риформингу в реакторе (10) риформинга до достижения температуры 1015 °С при почти равновесных условиях с получением первого (11) синтез-газа. Его охлаждают, а затем подвергают конверсии в реакторе (14) конверсии водяного газа с получением прошедшего конверсию потока (15) синтез-газа. Его охлаждают до 40°С с получением второго потока (21) синтез-газа. Эта температура вызывает увеличение фазы в потоке, и жидкий конденсат с высоким содержанием воды впоследствии можно удалить с помощью мгновенного сепаратора (30) с получением третьего потока (31) синтез-газа. Его сжимают до 88 бар и.д. в компрессорной установке (40) с получением четвертого потока (41) синтез-газа. Часть CO<sub>2</sub> из этого потока удаляют в криогенном сепараторе (80') с получением пятого потока (81) синтез-газа и потока с высоким содержанием CO<sub>2</sub> (82). В используемом варианте осуществления изобретения криогенный сепаратор (80') включает несколько стадий охлаждения и конденсации, что обеспечивает надлежащее охлаждение без риска замерзания. Пятый поток (81) синтез-газа нагревают и преобразуют в реакторе (50) метанола кипящего типа в поток (51) с высоким содержанием метанола. Его охлаждают, за счет чего обеспечивается отделение метанола в жидкой фазе путем мгновенной сепарации (60), в результате чего получают поток (61) продукта метанола и поток (62) с высоким содержанием водорода. Поток (62) с высоким содержанием водорода очищают в установке КЦА с получением потока (71) продукта водорода и потока (72) отходящего газа.

Этот вариант осуществления изобретения позволяет получить фракцию продукта 287 нм<sup>3</sup>/ч CO<sub>2</sub> с чистотой 96% при 88 бар и.д., 2109 нм<sup>3</sup>/ч H<sub>2</sub> с чистотой 99,9% при 85 бар и.д. и 566 нм<sup>3</sup>/ч CH<sub>3</sub>OH с чистотой 84% при манометрическом давлении 85 бар и.д.

Таблица 1

№ потока	1	11	15	21	31	41	81
Температура (°С)	403	1015	438	40	40	219	-70
Давление (бар и. д.)	26.4	25.0	23.5	22.5	22.5	88.3	87.7
Общий расход (нм <sup>3</sup> /ч)	2929	4716	4716	4716	4318	4320	4019
Состав [моль%]							
Диоксид углерода	1.4	2.6	10.1	10.1	11.0	11.0	5.0
Азот	0.5	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4
Метан	33.2	1.6	1.6	1.6	1.8	1.8	1.8
Водород	5.5	61.9	69.5	69.5	75.9	75.9	81.4
Монооксид углерода	0.0	17.3	9.7	9.7	10.6	10.6	11.3
Вода	59.4	16.2	8.7	8.7	0.3	0.3	0.0
Метанол	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Таблица 2

№ потока	51	62	72	71	61	82
Температура (°С)	250	40	40	40	40	-70
Давление (бар и. д.)	86.2	85.2	0.5	84.7	85.2	87.7
Общий расход (нм <sup>3</sup> /ч)	3047	2481	371	2109	566	287
Состав [моль%]						
Диоксид углерода	4.1	4.7	31.5	0.0	1.3	95.7
Азот	0.5	0.6	3.8	0.1	0.0	0.0
Метан	2.4	3.0	19.7	0.0	0.1	1.2
Водород	73.0	89.4	29.9	99.9	0.9	1.6
Монооксид углерода	1.5	1.9	12.4	0.0	0.0	1.3
Вода	2.5	0.0	0.1	0.0	13.5	0.1
Метанол	16.0	0.4	2.6	0.0	84.1	0.0

## ПРИМЕР 2

В Таблицах 3 и 4 показан вариант осуществления изобретения, аналогичный Примеру 1, но здесь температура сепарации в секции криогенной сепарации увеличена до -50°С вместо -70°С в Примере 1. Согласно способу по изобретению,

это позволяет получать фракцию продукта 162 нм<sup>3</sup>/ч CO<sub>2</sub> с чистотой 96 % при 88 бар и.д., 2036 нм<sup>3</sup>/ч H<sub>2</sub> с чистотой 99,9 % при 85 бар и.д. и 627 нм<sup>3</sup>/ч CH<sub>3</sub>OH с чистотой 84% при 85 бар и.д. В результате этого соотношение метанола к водороду уменьшается с 4.4 до 4.1.

Таблица 3

№ потока	1	11	15	21	31	41	81
Температура (°C)	403	1015	438	40	40	219	-60
Давление (бар и. д.)	26.4	25.0	23.5	22.5	22.5	88.3	87.7
Общий расход (нм <sup>3</sup> /ч)	2929	4716	4716	4716	4318	4320	4145
Состав [моль%]							
Диоксид углерода	1.4	2.6	10.1	10.1	11.0	11.0	7.8
Азот	0.5	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4
Метан	33.2	1.6	1.6	1.6	1.8	1.8	1.8
Водород	5.5	61.9	69.5	69.5	75.9	75.9	79.0
Монооксид углерода	0.0	17.3	9.7	9.7	10.6	10.6	11.0
Вода	59.4	16.2	8.7	8.7	0.3	0.3	0.0
Метанол	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Таблица 4

№ потока	51	62	72	71	61	82
Температура (°C)	250	40	40	40	40	-60
Давление (бар и. д.)	86.2	85.2	0.5	84.7	85.2	87.7
Общий расход (нм <sup>3</sup> /ч)	3124	2498	462	2036	627	162
Состав [моль%]						
Диоксид углерода	6.8	8.0	43.5	0.0	2.0	95.5
Азот	0.5	0.6	3.0	0.1	0.0	0.0
Метан	2.4	3.0	16.3	0.0	0.1	1.1
Водород	68.7	85.7	23.2	99.9	0.8	1.9
Монооксид углерода	1.8	2.2	11.8	0.0	0.0	1.3
Вода	3.5	0.0	0.1	0.0	17.2	0.2
Метанол	16.3	0.4	2.0	0.0	79.9	0.0

Настоящим изобретением предоставляются перечисленные ниже аспекты:

Аспект 1. Способ повышения качества углеводородсодержащего исходного газа до потока продукта метанола и потока продукта водорода, включающий следующие этапы:

- a) подачу углеводородсодержащего исходного газа (1) в реактор (10) риформинга,
- b) риформинг указанного углеводородсодержащего исходного газа (1) в реакторе (10) риформинга с получением первого потока (11) синтез-газа,
- b1) при необходимости, подачу, по меньшей мере, части первого потока (11) синтез-газа с этапа b) в реактор (14) конверсии водяного газа с получением потока (15) синтез-газа, прошедшего конверсию,
- c) охлаждение указанного первого потока (11) синтез-газа и/или потока (15) синтез-газа, прошедшего конверсию, в блоке охлаждения (20) с получением второго потока (21) синтез-газа,
- d) удаление воды из указанного второго потока (21) синтез-газа в блоке (30) удаления воды, с получением третьего потока (31) синтез-газа,
- e) сжатие указанного третьего потока (31) синтез-газа в компрессорной установке (40) до первого давления, при этом указанное первое давление выше, чем давление подачи указанного исходного углеводородного газа, с получением четвертого потока (41) синтез-газа,
- e1) при необходимости, подачу, по меньшей мере, части четвертого потока (41) синтез-газа с этапа e) в установку (80) удаления  $\text{CO}_2$ , с получением потока с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  и пятого потока (81) синтез-газа,
- f) подачу, по меньшей мере, части четвертого потока (41) синтез-газа и/или, по меньшей мере, части пятого потока (81) синтез-газа с этапа (e) в установку (50) синтеза метанола, с получением потока (51) с высоким содержанием метанола,
- g) подачу, по меньшей мере, части потока (51) с высоким содержанием метанола с этапа f) в сепаратор (60) с получением потока (61) продукта метанола и потока (62) с высоким содержанием водорода.

Аспект 2. Способ согласно аспекту 1, дополнительно включающий этап регулирования молярного соотношения между потоком продукта водорода и потоком продукта метанола.

Аспект 3. Способ по любому из предшествующих аспектов, при этом указанный способ дополнительно включает этап регулирования количества  $\text{CO}_2$ , удаляемого в блоке удаления  $\text{CO}_2$  (80), по отношению к содержанию  $\text{CO}_2$  в четвертом потоке (41) синтез-газа.

Аспект 4. Способ по аспекту 3, отличающийся тем, блок (80) удаления  $\text{CO}_2$  представляет собой криогенный сепаратор (80'), и причем увеличение количества  $\text{CO}_2$ , сконденсированного в криогенном сепараторе (80'), достигается за счет уменьшения рабочей температуры в криогенном сепараторе (80').

Аспект 5. Способ по любому из аспектов 3 - 4, отличающийся тем, что первую часть четвертого потока (41) синтез-газа с этапа e) подают в блок (80) удаления  $\text{CO}_2$ , с получением потока (82) с высоким содержанием  $\text{CO}_2$ , и пятого потока (81) синтез-газа; и причем, по меньшей мере, часть пятого потока (81) синтез-газа подают в указанную установку (50) синтеза метанола вместе со второй частью четвертого потока (41) синтез-газа на этапе f).

Аспект 6. Способ по любому из предшествующих аспектов, отличающийся тем, что указанное углеводородсодержащее сырье представляет собой биогаз.

Аспект 7. Способ по любому из предшествующих аспектов, при этом указанный способ дополнительно включает этап подачи содержащего  $\text{CO}_2$  сырья (2) в указанный реактор (10) риформинга.

Аспект 8. Способ по аспекту 7, дополнительно включающий этап регулирования содержащего  $\text{CO}_2$  сырья (2) таким образом, что модуль указанного первого потока синтез-газа, определяемый как  $M = \frac{\text{H}_2 - \text{CO}_2}{\text{CO} + \text{CO}_2}$ , находится в диапазоне 1,5 - 2,5.

Аспект 9. Способ по любому из предшествующих аспектов, отличающийся тем, что указанный реактор (10) риформинга включает автотермический риформер, при этом указанный способ дополнительно включает этап подачи содержащего  $\text{O}_2$  сырья (3) в указанный автотермический риформер.

Аспект 10. Способ по аспекту 9, дополнительно включающий этап регулирования содержащего  $\text{CO}_2$  сырья (3) таким образом, что модуль указанного первого потока синтез-газа, определяемый как  $M = \frac{\text{H}_2 - \text{CO}_2}{\text{CO} + \text{CO}_2}$ , находится в диапазоне 1,5 - 2,5.

Аспект 11. Способ по любому из предшествующих аспектов, при этом указанный способ дополнительно включает этап подачи содержащего  $\text{H}_2$  сырья (4) по ходу процесса перед установкой (50) синтеза метанола, предпочтительно в смеси с, по меньшей мере, частью четвертого потока (41) синтез-газа и/или с, по меньшей мере, частью пятого потока (81) синтез-газа.

Аспект 12. Способ по аспекту 11, дополнительно включающий этап регулирования содержащего  $\text{H}_2$  сырья (4) таким образом, что модуль, определяемый как  $M = \frac{\text{H}_2 - \text{CO}_2}{\text{CO} + \text{CO}_2}$ , указанного четвертого и/или пятого потока синтез-газа находится в диапазоне 1,5 - 2,5.

Аспект 13. Способ по любому из аспектов 9 - 12, отличающийся тем, что в нем предусмотрен блок электролиза, и способ дополнительно включает этап образования содержащего  $\text{H}_2$  сырья (4) и содержащего  $\text{O}_2$  сырья (3) в указанном блоке электролиза из водного сырья, при этом указанный способ дополнительно включает этап(ы) подачи указанного содержащего  $\text{H}_2$  сырья (4) в установку (50) синтеза метанола и/или подачи указанного содержащего  $\text{O}_2$  сырья (3) в автотермический риформер.

Аспект 14. Способ по любому из аспектов 7 - 13, отличающийся тем, что молярное соотношение между потоком продукта метанола и потоком продукта водорода изменяют путем регулирования количества содержащего  $\text{CO}_2$  сырья (2), содержащего  $\text{O}_2$  сырья (3) и/или содержащего  $\text{H}_2$  сырья (4).

Аспект 15. Способ по любому из предшествующих аспектов, отличающийся тем, что указанный реактор (10) риформинга включает трубчатый риформер, конвективный риформер, риформер с электрическим нагревом, автотермический риформер или их комбинацию, в частности, комбинацию трубчатого риформера, установленного последовательно с автотермическим риформером, или комбинацию риформера с электрическим нагревом, установленного последовательно с автотермическим риформером.

Аспект 16. Способ по аспекту 15, отличающийся тем, что указанный реактор (10) риформинга представляет собой риформер с электрическим нагревом, который предпочтительно включает кожух высокого давления, содержащий структурированный катализатор, причем указанный структурированный катализатор содержит макроскопическую структуру из электропроводящего материала, при этом указанная макроскопическая структура поддерживает керамическое покрытие, а указанное керамическое покрытие поддерживает каталитически активный материал; и причем этап риформинга включает дополнительный этап подачи электроэнергии к указанному структурированному катализатору через электрические проводники, соединяющие источник электропитания, расположенные снаружи указанного корпуса высокого давления, что позволяет электрическому току проходить через указанный материал макроскопической структуры, за счет чего, по меньшей мере, часть структурированного катализатора нагревается до температуры, по меньшей мере, 500°C.

Аспект 17. Способ согласно аспекту 16, отличающийся тем, что электроэнергия, подаваемая в установку риформинга с электрическим нагревом, вырабатывается из возобновляемого источника энергии.

Аспект 18. Способ по любому из предшествующих аспектов, отличающийся тем, что сепаратор (60) представляет собой мгновенный сепаратор.

Аспект 19. Способ по любому из предшествующих аспектов, отличающийся тем, что часть потока (62) с высоким содержанием водорода с этапа g) сжимают и возвращают в установку (50) синтеза метанола в виде потока рециркуляции контура метанола.

Аспект 20. Способ по любому из предшествующих аспектов, дополнительно включающий этап h) подачи, по меньшей мере, части указанного потока с высоким содержанием водорода с этапа g) в блок очистки  $H_2$  для разделения указанного потока с высоким содержанием водорода на поток продукта водорода и поток отходящего газа.

Аспект 21. Способ по аспекту 20, отличающийся тем, что блок (70) очистки  $H_2$  включает установку короткоцикловой адсорбции (КЦА), мембранную установку или криогенный сепаратор.

Аспект 22. Система для повышения качества углеводородсодержащего исходного газа до потока продукта метанола и потока продукта водорода, при этом указанная система включает:

- углеводородсодержащий сырьевой газ (1), предназначенный для подачи в реактор (10) риформинга,
- реактор (10) риформинга, выполненный с возможностью риформинга указанного углеводородсодержащего исходного газа (1); с получением за счет этого первого потока (11) синтез-газа из реактора (10) риформинга,
- при необходимости, реактор (14) конверсии водяного газа, выполненный с возможностью получения, по меньшей мере, части первого потока (11) синтез-газа из реактора риформинга и получения потока (15) синтез-газа, прошедшего конверсию,
- блок (20) охлаждения, выполненный с возможностью охлаждения указанного первого потока (11) синтез-газа и/или потока (15) синтез-газа, прошедшего конверсию и, таким образом, получения второго потока (21) синтез-газа,
- блок (30) удаления воды, выполненный с возможностью удаления воды из указанного второго потока (21) синтез-газа и, таким образом, получения третьего потока (31) синтез-газа,
- блок (40) сжатия, выполненный с возможностью сжатия указанного третьего потока (31) синтез-газа до первого давления, при этом указанное первое давление выше, чем давление подачи указанного исходного углеводородного газа, и, таким образом, получения четвертого потока (41) синтез-газа,
- при необходимости, блок (80) удаления  $\text{CO}_2$ , выполненный с возможностью получения, по меньшей мере, части четвертого потока (41) синтез-газа и получения потока (82) с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  и пятого потока (81) синтез-газа,
- блок (50) синтеза метанола, выполненный с возможностью конверсии, по меньшей мере, части четвертого потока (41) синтез-газа и/или, по меньшей мере, части пятого потока (81) синтез-газа в поток (51) с высоким содержанием метанола,

- сепаратор (60), выполненный с возможностью получения потока (61) продукта метанола и потока (62) с высоким содержанием водорода из, по меньшей мере, части потока (51) с высоким содержанием метанола.

Аспект 23. Система по аспекту 22, отличающаяся тем, что первая часть четвертого потока (41) синтез-газа предназначена для подачи в блок (80) удаления  $\text{CO}_2$ , с получением потока (82) с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  и пятого потока (81) синтез-газа; и причем, по меньшей мере, часть пятого потока (81) синтез-газа предназначена для подачи в указанную установку (50) синтеза метанола вместе со второй частью четвертого потока (41) синтез-газа.

Аспект 24. Система по любому из аспектов 22 - 23, дополнительно включающая содержащее  $\text{CO}_2$  сырье (2), предназначенное для подачи в указанный реактор (10) риформинга, предпочтительно в смеси с указанным углеводородсодержащим исходным газом (1).

Аспект 25. Система по любому из аспектов 22 - 24, отличающаяся тем, что указанный реактор (10) риформинга включает автотермический риформер, при этом указанная система дополнительно включает содержащее  $\text{O}_2$  сырье (3), предназначенное для подачи в указанный автотермический риформер.

Аспект 26. Система по любому из аспектов 22 - 25, дополнительно включающая содержащее  $\text{H}_2$  сырье (4), подача которого предусмотрена в точке по ходу процесса перед установкой (50) синтеза метанола, предпочтительно в смеси с, по меньшей мере, частью четвертого потока (41) синтез-газа и/или с, по меньшей мере, частью пятого потока (81) синтез-газа.

Аспект 27. Система по любому из аспектов 22 - 26, при этом указанная система дополнительно включает блок электролиза, причем указанный блок электролиза выполнен с возможностью получения содержащего  $\text{H}_2$  сырья (4) и содержащего  $\text{O}_2$  сырья (3) из водного сырья, при этом указанная система дополнительно выполнена с возможностью подачи указанного содержащего  $\text{H}_2$  сырья (4) из указанного блока электролиза в установку (50) синтеза метанола и/или подачи указанного содержащего  $\text{O}_2$  сырья (3) из указанного блока электролиза в автотермический риформер.

Аспект 28. Система по любому из аспектов 22 - 27, отличающаяся тем, что указанный реактор (10) риформинга включает трубчатый риформер, конвективный риформер, риформер с электрическим нагревом, автотермический риформер или их комбинацию, в частности, комбинацию трубчатого риформера, установленного последовательно с автотермическим риформером, или комбинацию риформера с электрическим нагревом, установленного последовательно с автотермическим риформером.

Аспект 29. Система по аспекту 28, отличающаяся тем, что указанный реактор (10) риформинга представляет собой риформер с электрическим нагревом, который предпочтительно включает кожух высокого давления, содержащий структурированный катализатор, причем указанный структурированный катализатор содержит макроскопическую структуру из электропроводящего материала, при этом указанная макроскопическая структура поддерживает керамическое покрытие, а указанное керамическое покрытие поддерживает каталитически активный материал; и причем электрические проводники, соединяющие источник электропитания, расположены снаружи указанного корпуса высокого давления и выполнены с возможностью подачи электроэнергии к указанному структурированному катализатору, что позволяет электрическому току проходить через указанный материал макроскопической структуры, и за счет чего, по меньшей мере, часть структурированного катализатора нагревается до температуры, по меньшей мере, 500°C.

Аспект 30. Система по любому из аспектов 22 - 29, отличающаяся тем, что сепаратор (60) представляет собой мгновенный сепаратор.

Аспект 31. Система по любому из аспектов 22 - 30, дополнительно включающая блок (70) очистки H<sub>2</sub>, выполненный с возможностью разделения указанного потока (62) с высоким содержанием водорода на поток (71) продукта водорода и поток (72) отходящего газа.

Аспект 32. Система по аспекту 31, отличающаяся тем, что блок (70) очистки H<sub>2</sub> представляет собой установку короткоцикловой адсорбции (КЦА), мембранную установку или криогенный сепаратор.

Аспект 33. Система по любому из аспектов 22 - 32, отличающаяся тем, что блок (80) удаления CO<sub>2</sub> представляет собой криогенный сепаратор (80').

## Формула изобретения

1. Способ повышения качества углеводородсодержащего исходного газа до потока продукта метанола и потока продукта водорода, включающий следующие этапы:

- a) подачу углеводородсодержащего исходного газа (1) в реактор (10) риформинга,
- b) риформинг указанного углеводородсодержащего исходного газа (1) в реакторе (10) риформинга с получением первого потока (11) синтез-газа,
- b1) при необходимости, подачу, по меньшей мере, части первого потока (11) синтез-газа с этапа b) в реактор (14) конверсии водяного газа с получением потока (15) синтез-газа, прошедшего конверсию,
- c) охлаждение указанного первого потока (11) синтез-газа и/или потока (15) синтез-газа, прошедшего конверсию, в охладительном блоке (20) с получением второго потока (21) синтез-газа,
- d) удаление воды из указанного второго потока (21) синтез-газа в блоке (30) удаления воды, с получением третьего потока (31) синтез-газа,
- e) сжатие указанного третьего потока (31) синтез-газа в компрессорной установке (40) до первого давления, при этом указанное первое давление выше, чем давление подачи указанного исходного углеводородного газа, с получением четвертого потока (41) синтез-газа,
- e1) при необходимости, подачу, по меньшей мере, части четвертого потока (41) синтез-газа с этапа e) в установку (80) удаления CO<sub>2</sub>, с получением потока с высоким содержанием CO<sub>2</sub> и пятого потока (81) синтез-газа,
- f) подачу, по меньшей мере, части четвертого потока (41) синтез-газа и/или, по меньшей мере, части пятого потока (81) синтез-газа с этапа (e) в установку (50) синтеза метанола, с получением потока (51) с высоким содержанием метанола,

g) подачу, по меньшей мере, части потока (51) с высоким содержанием метанола с этапа f) в сепаратор (60) с получением потока (61) продукта метанола и потока (62) с высоким содержанием водорода.

2. Способ по п. 1, дополнительно включающий этап регулирования молярного соотношения между потоком продукта водорода и потоком продукта метанола.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, при этом указанный способ дополнительно включает этап регулирования количества  $\text{CO}_2$ , удаляемого в блоке (80) удаления  $\text{CO}_2$ , по отношению к содержанию  $\text{CO}_2$  в четвертом потоке (41) синтез-газа.

4. Способ по п. 3, **отличающийся тем**, блок (80) удаления  $\text{CO}_2$  представляет собой криогенный сепаратор (80'), и причем увеличение количества  $\text{CO}_2$ , сконденсированного в криогенном сепараторе (80'), достигается за счет уменьшения рабочей температуры в криогенном сепараторе (80').

5. Способ по любому из пп. 3 - 4, **отличающийся тем**, что первую часть четвертого потока (41) синтез-газа с этапа e) подают в блок (80) удаления  $\text{CO}_2$ , с получением потока (82) с высоким содержанием  $\text{CO}_2$ , и пятого потока (81) синтез-газа; и причем, по меньшей мере, часть пятого потока (81) синтез-газа подают в указанную установку (50) синтеза метанола вместе со второй частью четвертого потока (41) синтез-газа на этапе f).

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, при этом указанный способ дополнительно включает этап подачи содержащего  $\text{CO}_2$  сырья (2) в указанный реактор (10) риформинга.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что указанный реактор (10) риформинга включает автотермический риформер, при этом указанный способ дополнительно включает этап подачи содержащего  $\text{O}_2$  сырья (3) в указанный автотермический риформер.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, при этом указанный способ дополнительно включает этап подачи содержащего  $\text{H}_2$  сырья (4) по ходу процесса перед установкой (50) синтеза метанола, предпочтительно в смеси с, по

меньшей мере, частью четвертого потока (41) синтез-газа и/или с, по меньшей мере, частью пятого потока (81) синтез-газа.

9. Способ по любому из пп. 6 - 8, **отличающийся тем**, что молярное соотношение между потоком продукта метанола и потоком продукта водорода изменяют путем регулирования количества содержащего CO<sub>2</sub> сырья (2), содержащего O<sub>2</sub> сырья (3) и/или содержащего H<sub>2</sub> сырья (4).

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что указанный реактор (10) риформинга включает трубчатый риформер, конвективный риформер, риформер с электрическим нагревом, автотермический риформер или их комбинацию, в частности, комбинацию трубчатого риформера, установленного последовательно с автотермическим риформером, или комбинацию риформера с электрическим нагревом, установленного последовательно с автотермическим риформером.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что часть потока (62) с высоким содержанием водорода с этапа g) сжимают и возвращают в установку (50) синтеза метанола в виде потока рециркуляции контура метанола.

12. Система для повышения качества углеводородсодержащего исходного газа до потока продукта метанола и потока продукта водорода, при этом указанная система включает:

- углеводородсодержащий сырьевой газ (1), предназначенный для подачи в реактор (10) риформинга,
- реактор (10) риформинга, выполненный с возможностью риформинга указанного углеводородсодержащего исходного газа (1); с получением за счет этого первого потока (11) синтез-газа из реактора (10) риформинга,
- при необходимости, реактор (14) конверсии водяного газа, выполненный с возможностью получения, по меньшей мере, части первого потока (11) синтез-газа из реактора риформинга и получения потока (15) синтез-газа, прошедшего конверсию,

- блок (20) охлаждения, выполненный с возможностью охлаждения указанного первого потока (11) синтез-газа и/или потока (15) синтез-газа, прошедшего конверсию и, таким образом, получения второго потока (21) синтез-газа,
- блок (30) удаления воды, выполненный с возможностью удаления воды из указанного второго потока (21) синтез-газа и, таким образом, получения третьего потока (31) синтез-газа,
- блок (40) сжатия, выполненный с возможностью сжатия указанного третьего потока (31) синтез-газа до первого давления, при этом указанное первое давление выше, чем давление подачи указанного исходного углеводородного газа, и, таким образом, получения четвертого потока (41) синтез-газа,
- при необходимости, блок (80) удаления  $\text{CO}_2$ , выполненный с возможностью получения, по меньшей мере, части четвертого потока (41) синтез-газа и получения потока (82) с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  и пятого потока (81) синтез-газа,
- блок (50) синтеза метанола, выполненный с возможностью конверсии, по меньшей мере, части четвертого потока (41) синтез-газа и/или, по меньшей мере, части пятого потока (81) синтез-газа в поток (51) с высоким содержанием метанола,
- сепаратор (60), выполненный с возможностью получения потока (61) продукта метанола и потока (62) с высоким содержанием водорода из, по меньшей мере, части потока (51) с высоким содержанием метанола.

13. Система по п. 12, **отличающаяся тем**, что первая часть четвертого потока (41) синтез-газа предназначена для подачи в блок (80) удаления  $\text{CO}_2$ , с получением потока (82) с высоким содержанием  $\text{CO}_2$  и пятого потока (81) синтез-газа; и причем, по меньшей мере, часть пятого потока (81) синтез-газа предназначена для подачи в указанную установку (50) синтеза метанола вместе со второй частью четвертого потока (41) синтез-газа.

14. Система по любому из пп. 12 - 13, при этом указанная система дополнительно включает содержащее  $\text{CO}_2$  сырье (2), предназначенное для подачи

в указанный реактор (10) риформинга, предпочтительно в смеси с указанным углеводородсодержащим исходным газом (1).

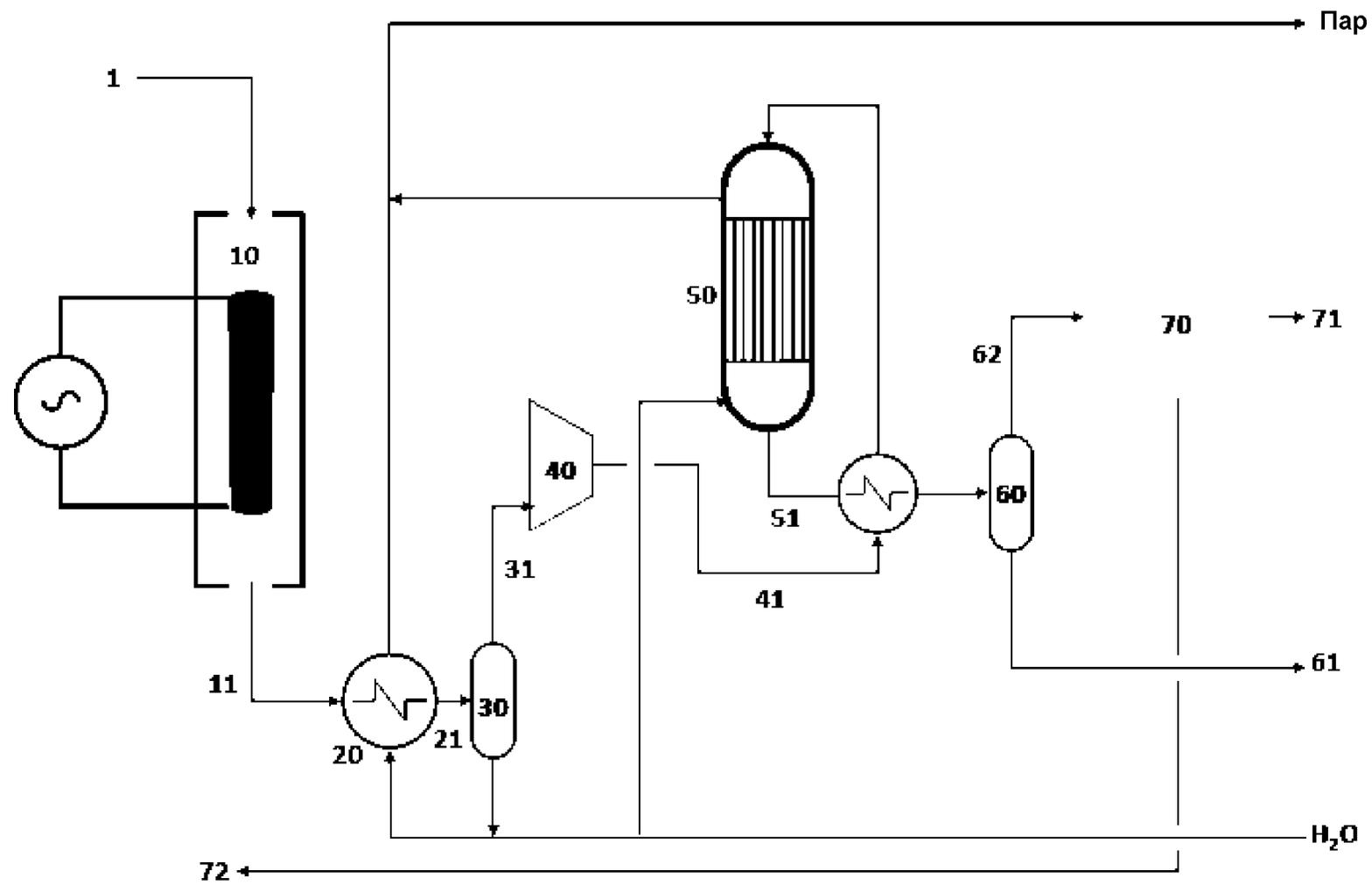
15. Система по любому из пп. 12 - 14, **отличающаяся тем**, что указанный реактор (10) риформинга включает автотермический риформер, при этом указанная система дополнительно включает содержащее  $O_2$  сырье (3), предназначенное для подачи в указанный автотермический риформер.

16. Система по любому из пп. 12 - 15, при этом указанная система дополнительно включает содержащее  $H_2$  сырье (4), подача которого предусмотрена в точке выше по потоку по ходу процесса перед установкой (50) синтеза метанола, предпочтительно в смеси с, по меньшей мере, частью четвертого потока (41) синтез-газа и/или с, по меньшей мере, частью пятого потока (81) синтез-газа.

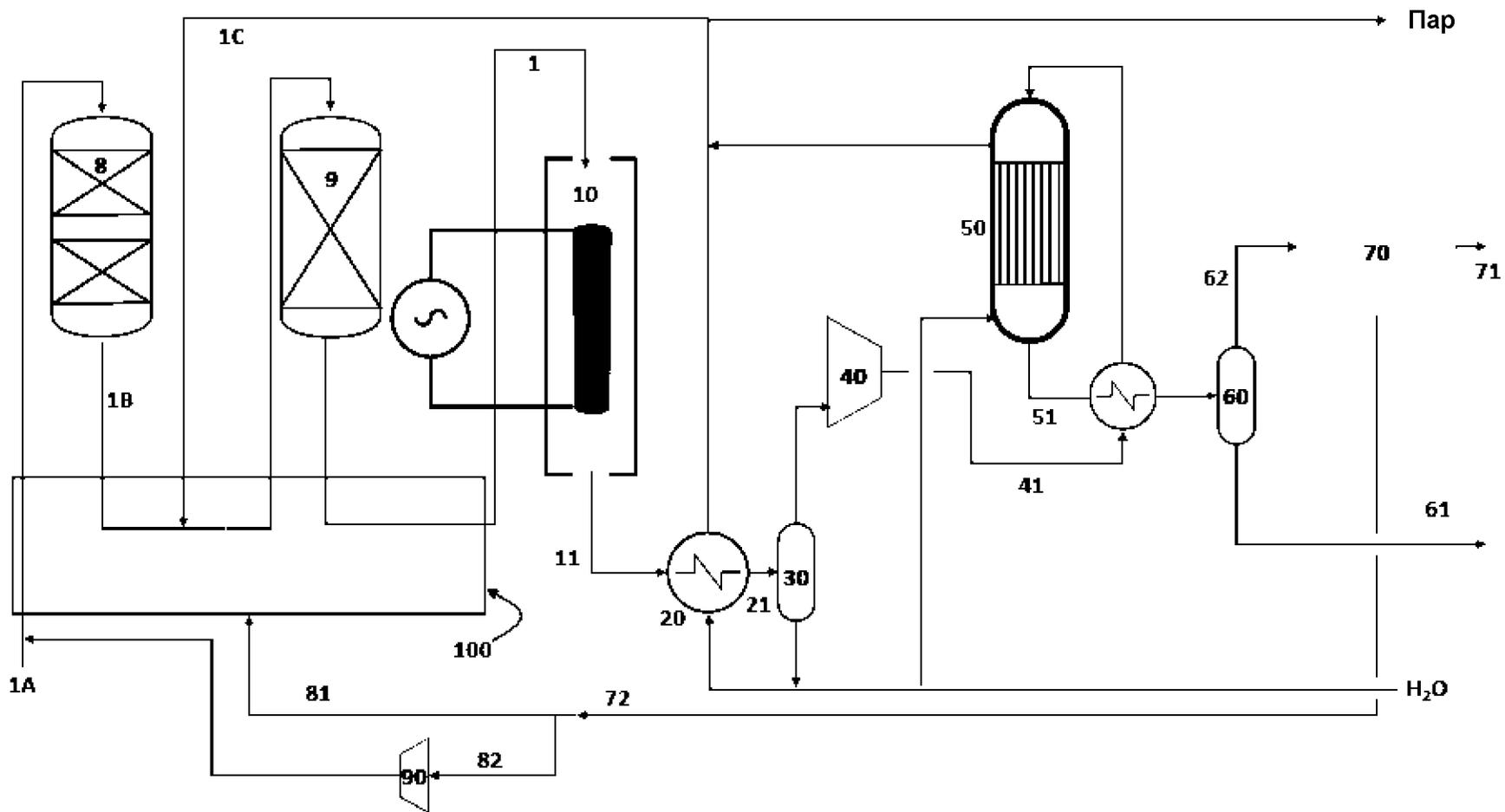
17. Система по любому из пп. 12 - 16, **отличающаяся тем**, что указанный реактор (10) риформинга включает трубчатый риформер, конвективный риформер, риформер с электрическим нагревом, автотермический риформер или их комбинацию, в частности, комбинацию трубчатого риформера, установленного последовательно с автотермическим риформером, или комбинацию риформера с электрическим нагревом, установленного последовательно с автотермическим риформером.

18. Система по любому из пп. 12 - 17, при этом указанная система дополнительно включает блок (70) очистки  $H_2$ , выполненный с возможностью разделения указанного потока (62) с высоким содержанием водорода на поток (71) продукта водорода и поток (72) отходящего газа.

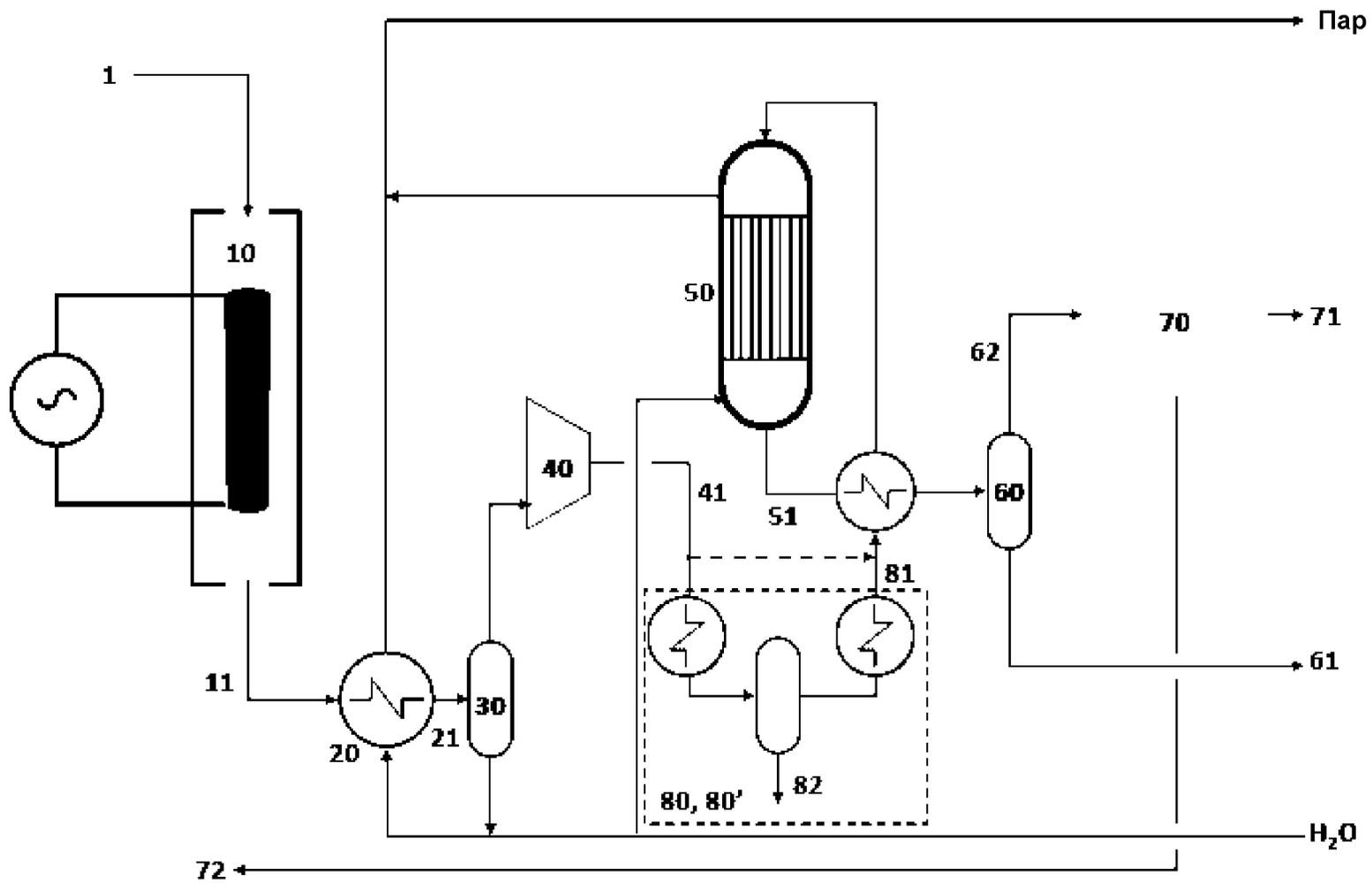
19. Система по любому из пп. 12 - 18, **отличающаяся тем**, что блок (80) удаления  $CO_2$  представляет собой криогенный сепаратор (80').



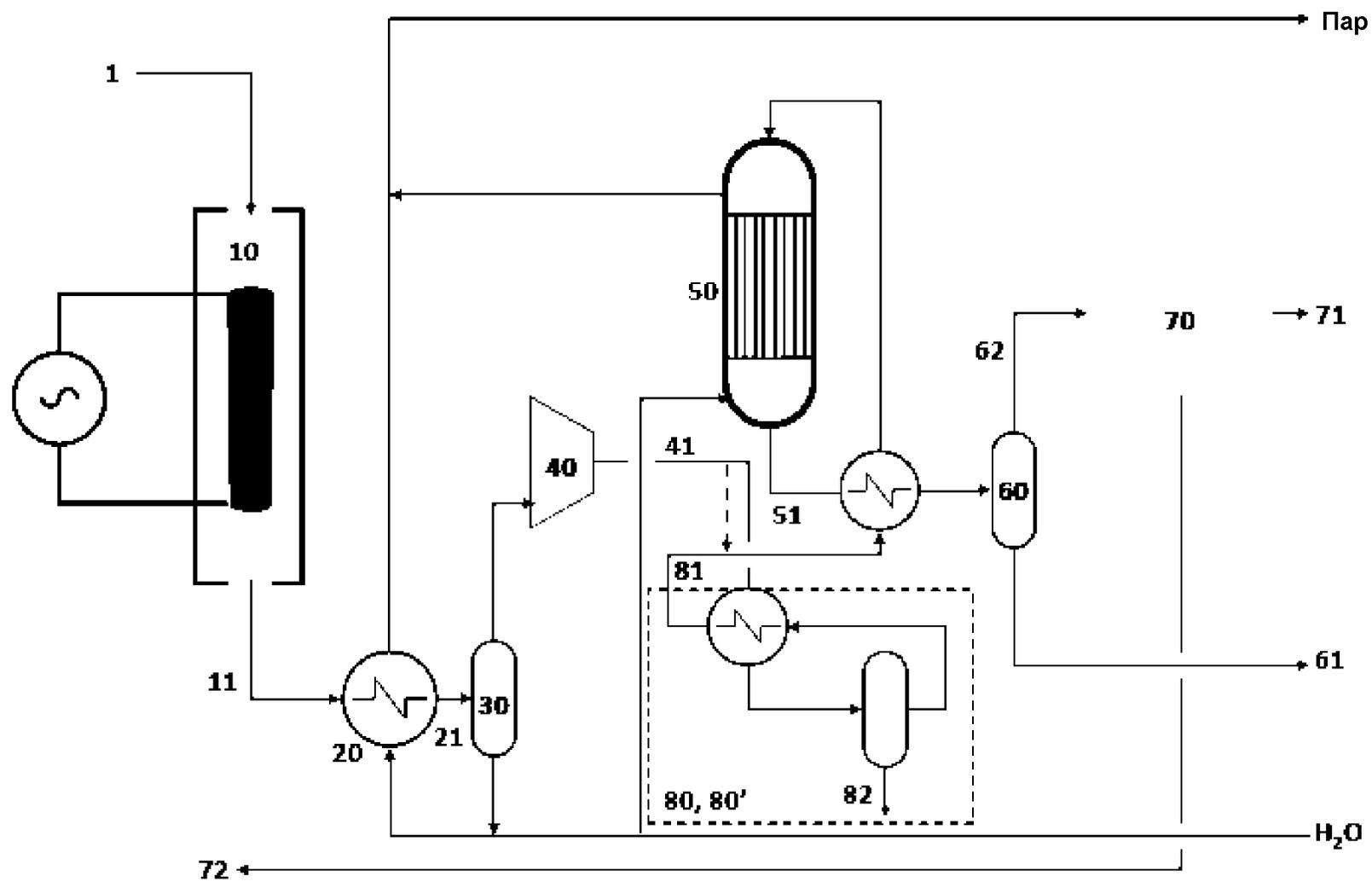
Фиг. 1



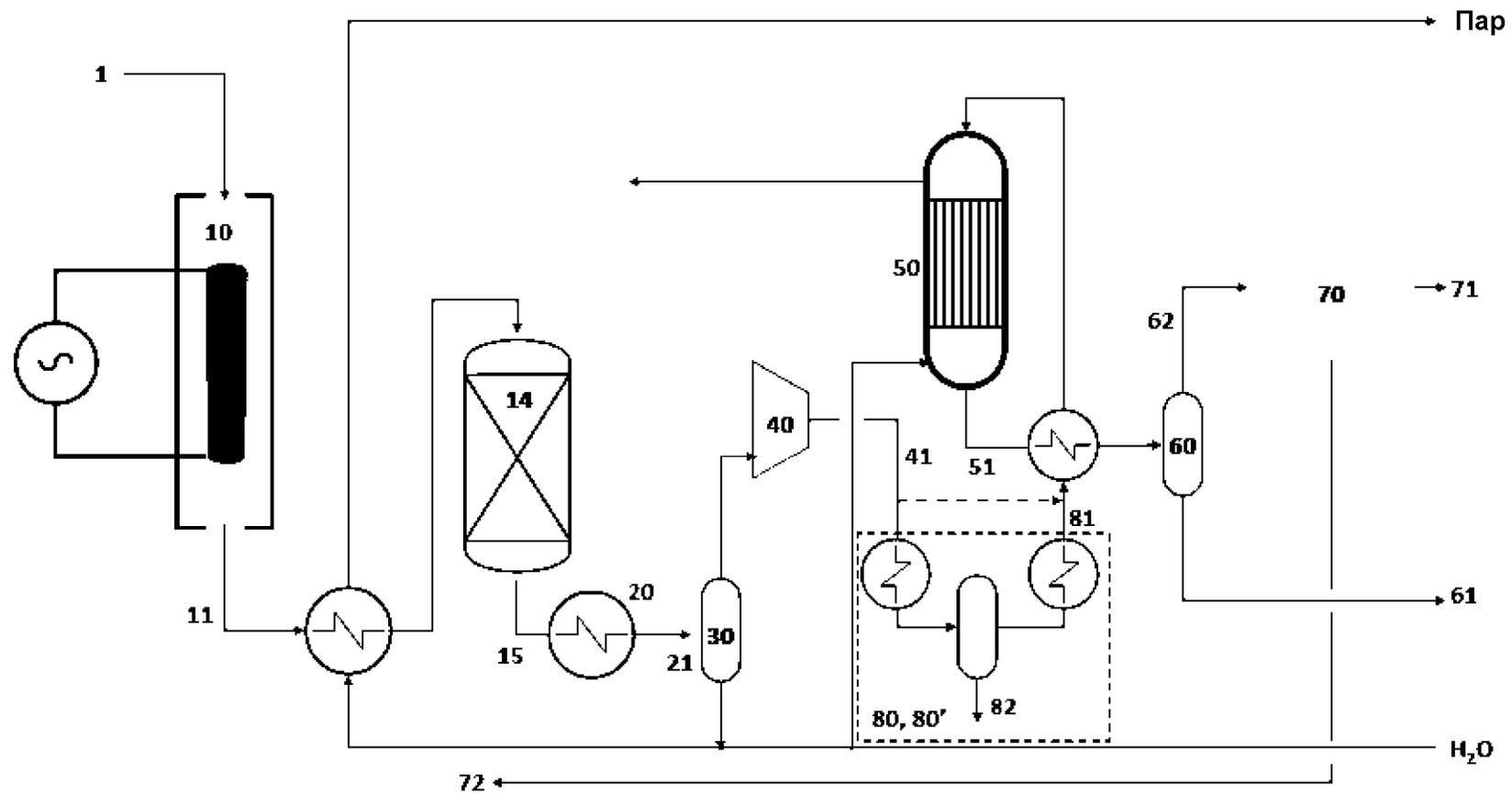
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5