

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202392474 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2023.12.27

(51) Int. Cl. C07C 29/151 (2006.01)  
C07C 29/154 (2006.01)  
C07C 31/04 (2006.01)  
C01B 3/34 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2022.04.21

(54) СПОСОБ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

(31) 2106692.3

(32) 2021.05.11

(33) GB

(86) PCT/GB2022/050998

(87) WO 2022/238672 2022.11.17

(71) Заявитель:

ДЖОНСОН МЭГТЕЙ ДЭЙВИ  
ТЕКНОЛОДЖИЗ ЛИМИТЕД (GB)

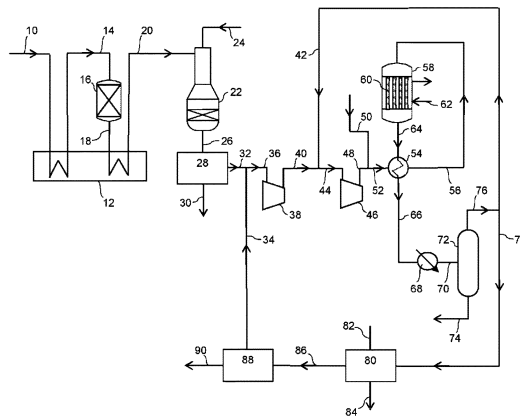
(72) Изобретатель:

Кассиди Пол, Джанардханан Мадхан  
(GB)

(74) Представитель:

Нагорных И.М. (RU)

(57) Описан способ синтеза метанола, включающий следующие этапы: (i) подача углеводородного сырья в установку производства синтез-газа с образованием синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода, диоксид углерода и пар; (ii) охлаждение синтез-газа на одной или более стадиях теплообмена и извлечение технологического конденсата из охлажденного синтез-газа с образованием подпиточного газа, имеющего стехиометрическое значение R в диапазоне от 1,70 до 1,94; (iii) подача подаваемого газа, содержащего подпиточный газ, в установку синтеза метанола, содержащую один или более реакторов синтеза метанола, содержащих медный катализатор синтеза метанола; и (iv) извлечение продувочного газа и сырого метанольного продукта из установки синтеза метанола, причем обогащенный водородом газ извлекают из продувочного газа и объединяют с подпиточным газом, а поток воды или пара добавляют к подаваемому газу в установке синтеза метанола.



A1

202392474

202392474

A1

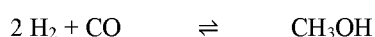
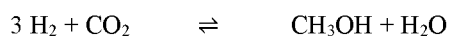
Способ синтеза метанола

Настоящее изобретение относится к способу синтеза метанола.

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

15

Синтез метанола можно описать двумя приведенными ниже уравнениями:



20

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

$$25 \quad R = ([\text{H}_2] - [\text{CO}_2]) / ([\text{CO}] + [\text{CO}_2])$$

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

30

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

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

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

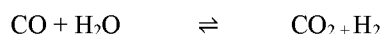
35

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

реагентов.

В WO2006126017 (A1) описан способ синтеза метанола, включающий следующие этапы: (i) риформинг углеводородного сырья и отделение воды от полученной конвертированной газовой смеси для получения подпиточного газа, содержащего водород и оксиды углерода, причем упомянутая подпиточная газовая смесь имеет стехиометрическое число R, определяемое формулой:  $R = ([H_2] - [CO_2]) / ([CO_2] + [CO])$  менее 2,0, (ii) объединение упомянутого подпиточного газа с непрореагировавшим синтез-газом с образованием смеси синтез-газа, (iii) пропускание смеси синтез-газа при повышенных температуре и давлении через слой катализатора синтеза метанола с получением продуктового потока, содержащего метанол и непрореагировавший синтез-газ, (iv) охлаждение упомянутого продуктового потока для извлечения потока метанола-сырца из упомянутого непрореагировавшего синтез-газа, (v) удаление части упомянутого непрореагировавшего синтез-газа в качестве продувочного газа и (vi) подача оставшегося непрореагировавшего газа синтез-газа на этап (ii), отличающийся тем, что водород извлекают из по меньшей мере части упомянутого продувочного газа и части упомянутого подпиточного газа, а извлеченный водород включают в состав смеси синтез-газа. Несмотря на эффективность для уравнивания стехиометрии подаваемого газа в этом способе и других способах с извлечением водорода, обогащенный углеродом газ, извлекаемый после отделения водорода, часто имеет теплотворную способность, превышающую потребность установки в топливе. В результате снижается производство метанола.

В WO2016180812 (A1) описан способ производства метанола из синтез-газа, включающий этапы обеспечения подпиточного газа, содержащего водород и монооксид углерода, в котором содержание диоксида углерода составляет менее 0,1 моль %, смешивание подпиточного газа с обогащенным водородом рецикловым газом и подачу газовой смеси в реактор синтеза метанола, необязательно через систему защиты от сернистых соединений, и передачу выходящего потока из реактора синтеза на этап разделения с получением таким образом метанола-сырца и обогащенного водородом рециклового газа, причем традиционное добавление диоксида углерода в подпиточный газ заменяют добавлением воды в количестве от 0,1 до 5 моль %. Чтобы достичь приемлемой эффективности цикла, требуется диоксид углерода; поэтому этот способ предусматривает добавление воды в подпиточный газ вместо диоксида углерода, чтобы компенсировать низкое содержание диоксида углерода в нем посредством стимулирования реакции конверсии водяного газа, которая происходит над катализатором синтеза метанола. Реакция конверсии водяного газа может быть описана следующим уравнением:



Заявитель обнаружил, что добавление воды или пара в подпиточный газ стимулирует реакцию конверсии водяного газа на катализаторе синтеза метанола, в результате чего повышается количество диоксида

углерода и водорода в выходящем потоке преобразователя метанола, благодаря чему, в свою очередь, повышается количество растворенного диоксида углерода в сыром метанольном продукте. В результате продувочный газ, извлеченный из цикла, имеет более высокую концентрацию водорода и диоксида углерода, чем монооксида углерода, что приводит к большей рециркуляции водорода и образованию такого количества обогащенного углеродом отходящего газа из установки извлечения водорода, которое не превышает потребности способа в топливе.

Соответственно, в изобретении предложен способ синтеза метанола, включающий в себя следующие этапы: (i) подача углеводородного сырья в установку производства синтез-газа с образованием синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода, диоксид углерода и пар; (ii) охлаждение синтез-газа на одной или более стадиях теплообмена и извлечение технологического конденсата из охлажденного синтез-газа с образованием подпиточного газа, имеющего стехиометрическое значение R в диапазоне от 1,70 до 1,94; (iii) подача подаваемого газа, содержащего подпиточный газ, в установку синтеза метанола, содержащую один или более реакторов синтеза метанола, содержащих медный катализатор синтеза метанола; и (iv) извлечение продувочного газа и сырого метанольного продукта из установки синтеза метанола, причем обогащенный водородом газ извлекают из продувочного газа и объединяют с подпиточным газом, а поток воды или пара добавляют к подаваемому газу в установке синтеза метанола.

Стехиометрическое значение R определяется как  $R = ([H_2] - [CO_2]) / ([CO] + [CO_2])$  и может быть определено посредством вычисления или измерения концентраций водорода, монооксида углерода и диоксида углерода в подпиточном газе.

Установка производства синтез-газа может содержать установку частичного окисления, имеющую одну или более каталитических или некаталитических емкостей частичного окисления, или установку газификации, содержащую один или более газификаторов, или установку риформинга, содержащую одну или более каталитических установок парового риформинга. Принимая во внимание, что любая установка производства синтез-газа производит подпиточный газ, имеющий стехиометрическое значение R в диапазоне от 1,70 до 1,94, настоящее изобретение имеет особое значение, так как установка производства синтез-газа содержит установку автотермического риформинга (ATR). Установка производства синтез-газа может содержать установку автотермического риформинга в качестве единственной установки риформинга, в которую можно подавать углеводородное сырье, необязательно смешанное с паром. Однако в предпочтительной конфигурации установка производства синтез-газа содержит установку адиабатического предриформинга и установку автотермического риформинга, соединенные последовательно. Смесь углеводородного сырья и пара подают в установку предриформинга для преобразования углеводородов C<sub>2</sub>+ в метан и образования предварительно подвергнутой риформингу газовой смеси, содержащей водород, пар, монооксид углерода, диоксид углерода и метан, которые подают в установку автотермического риформинга. Включение установки предриформинга выше по потоку от

установки автотермического риформинга позволяет добавить большее количество тепла в процесс перед ATR и обеспечить более высокое значение R на выходе ATR, чем при использовании только ATR.

5 Если установка производства синтез-газа включает в себя установку газификации, углеводородное сырье может быть углеродосодержащим, например представлять собой уголь, биомассу или бытовые отходы. В случае когда установка производства синтез-газа включает в себя установку риформинга, углеводородное сырье может представлять собой любое газообразное или низкокипящее углеводородсодержащее сырье, такое как природный газ, попутный газ, СНГ, нефтяной дистиллят или лигроин. Оно предпочтительно представляет собой метан, попутный газ или природный газ, содержащий значительную долю, например 10 более 85% об./об. метана. Особенно предпочтительным сырьем является природный газ. Сырье может быть доступно при приемлемом давлении или может быть компримировано до приемлемого давления, как правило, в диапазоне 10–100 бар абс.

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

25 При необходимости в дополнение к добавлению обогащенного водородом газа к подпиточному газу можно добавлять водород, поступающий из внешнего источника.

В случае когда установка производства синтез-газа содержит установку предриформинга или другую установку парового риформинга, углеводородное сырье смешивают с паром: это введение пара можно осуществлять посредством прямого впрыска пара и/или посредством насыщения углеводородного сырья путем контакта последнего с потоком нагретой воды в сатураторе. Можно использовать один или более сатураторов. При необходимости часть углеводородного сырья может обходить добавление пара, например, сатуратор. Количество вводимого пара может быть таким, чтобы получать содержание пара от 0,3 до 3, т. е. от 0,3 до 3 моль пара на грамм-атом углерода в углеводородном сырье. Предпочтительно, чтобы отношение пара к углероду составляло  $\leq 1,5 : 1$ , более предпочтительно в диапазоне 0,3–0,9 : 1. 30 Впоследствии смесь углеводородов/пара можно предварительно нагревать перед риформингом, например в установке предриформинга. Этого можно достичь с помощью пламенного нагревателя. Пламенный нагреватель можно нагревать посредством сжигания части углеводородного сырья, как правило, с 35

отработанными топливными газами, отделенными от обработки ниже по потоку, которые предпочтительно включают в себя часть обогащенного углеродом газа, полученного после извлечения обогащенного углеродом газа. Полученную смесь углеводородного сырья / пара можно впоследствии подвергать риформингу в установке производства синтез-газа.

5

В предпочтительной конфигурации риформинг углеводородного сырья выполняют последовательно в две стадии, которые включают в себя первую стадию адиабатического предриформинга и вторую стадию автотермического риформинга. В таком способе желательно, чтобы смесь углеводородов/пара нагревалась до температуры в диапазоне 300–650 °С, а впоследствии проходила в адиабатических условиях через слой приемлемого катализатора парового риформинга, обычно катализатора, имеющего высокое содержание никеля, например выше 40 масс.%. Во время такого этапа адиабатического парового риформинга любые углеводороды выше метана вступают в реакцию с паром, образуя смесь метана, оксидов углерода и водорода. Применение такого этапа адиабатического риформинга, обычно называемого предварительным риформингом, желательно для обеспечения того, чтобы сырье для установки автотермического риформинга не содержало углеводородов выше метана, а также содержало значительное количество водорода. Это может быть желательно в случаях применения сырья с низким соотношением пара и углерода, чтобы свести к минимуму риск образования сажи в установке автотермического риформинга. Впоследствии предварительно конвертированный газ, который содержит метан, водород, пар и оксиды углерода, подают, необязательно после добавления пара и/или водородсодержащего потока, в установку автотермического риформинга, в которой его подвергают автотермическому риформингу. При необходимости перед подачей предварительно конвертированного газа в установку автотермического риформинга можно регулировать его температуру и/или давление. Реакции парового риформинга являются эндотермическими и, следовательно, особенно при использовании природного газа в качестве углеводородного сырья, может быть желательно повторно нагревать предварительно подвергнутую риформингу газовую смесь до температуры на входе установки автотермического риформинга. Если предварительно конвертированный газ нагревают, это можно также легко выполнять в пламенном нагревателе, используемом для предварительного нагрева сырья, подаваемого в установку предварительного риформинга.

Установка автотермического риформинга по существу содержит горелку, расположенную вблизи верхней части установки риформинга, в которую подают углеводородное сырье или предварительно конвертированный газ и кислородсодержащий газ, зону сгорания под горелкой, через которую, как правило, пламя проходит над неподвижным слоем катализатора парового риформинга в форме твердых частиц. Таким образом, при автотермическом риформинге тепло для эндотермических реакций парового риформинга обеспечивают за счет сжигания части углеводорода и всего водорода, которые присутствуют в подаваемом газе. Углеводородное сырье или предварительно конвертированный газ, как правило, подают в верхнюю часть установки риформинга, а кислородсодержащий газ подают в горелку, смешивание и

35

сжигание происходят ниже по потоку от горелки с образованием нагретой газовой смеси, которую доводят до равновесия по мере ее прохождения через катализатор парового риформинга. В то время как в кислородсодержащий газ может быть добавлено некоторое количество пара, предпочтительно не добавлять пар, чтобы достигалось низкое общее соотношение пара для процесса риформинга. Катализатор автотермического риформинга, как правило, представляет собой никель, нанесенный на огнеупорную подложку, такую как кольца или гранулы алюмината кальция, алюминат магния, альфа-глинозем, диоксид титана, диоксид циркония и их смеси. В предпочтительном варианте осуществления катализатор автотермического риформинга содержит слой более активного катализатора Rh на подложке, такого как Rh на альфа-глиноземе или Rh на стабилизированном цирконии по сравнению с традиционным катализатором Ni на оксиде алюминия для снижения улетучивания носителя катализатора.

Кислородсодержащий газ, подаваемый в установку автотермического риформинга, предпочтительно содержит >95 об.% O<sub>2</sub>, который может поступать из установки разделения воздуха (ASU) или из другого источника кислорода.

Количество кислородсодержащего газа, необходимого в установке автотермического риформинга, определяется требуемой композицией газообразного продукта. Как правило, увеличение количества кислорода, и таким образом повышение температуры синтез-газа, выходящего из установки автотермического риформинга, приводит к снижению соотношения [H<sub>2</sub>] / [CO] и снижению доли диоксида углерода.

Предпочтительно добавляют такое количество кислородсодержащего газа, что на стадиях предварительного риформинга и автотермического риформинга добавляют от 50 до 70 моль кислорода на 100 грамм-атомов углерода, содержащихся в сырье. Предпочтительно таким образом добавляют количество кислорода, чтобы синтез-газ выходил из катализатора автотермического риформинга при температуре в диапазоне 750–1100 °C. Для данной сырьевой/паровой смеси, количества и состава кислородсодержащего газа и давления риформинга эта температура в значительной степени определяет состав синтез-газа. На количество метана влияет температура выхода из ATR. Высокие температуры на выходе снижают содержание метана в синтез-газе, а также уменьшают значение R.

Газ, извлеченный из установки производства синтез-газа, представляет собой синтез-газ, содержащий водород, монооксид углерода, диоксид углерода, метан и пар. Синтез-газ, производимый установкой автотермического риформинга, может содержать от 2,5 до 7 об.% диоксида углерода в пересчете на влажное вещество, предпочтительно от 3 до 5 об.% диоксида углерода в пересчете на влажное вещество. В пересчете на сухой газ, т. е. без пара, содержание диоксида углерода может находиться в диапазоне от 2,8 до 13 об.%, предпочтительно от 4 до 8 об.%.

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

10

Охлаждение выполняют для понижения температуры синтез-газа ниже точки росы таким образом, чтобы конденсировать пар. Жидкий технологический конденсат может быть отделен от синтез-газа, который на данном этапе может называться подпиточным газом, посредством стандартного оборудования для разделения газа и жидкости.

15

Способ включает в себя этап охлаждения и извлечения конденсата с последующим этапом добавления воды или пара, что может выглядеть алогично. Однако было обнаружено, что попытки скорректировать содержание пара в синтез-газе при нормальных рабочих давлениях для способа представляют собой значительные технические проблемы, решение которых, вероятно, будет затратным. Например, при работе при 30 бар абс. содержание воды в подпиточном газе находится в диапазоне от 0,25 до 3,44 моль. % в диапазоне температур от 40 до 100 °С. При 40 бар абс. в том же диапазоне температур содержание воды варьируется от 0,19 до 2,66 моль %.

20

Подпиточный газ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода и небольшие количества непрореагировавшего метана, аргона и азота. Кроме того, может присутствовать небольшое количество остаточного пара. Подпиточный газ имеет значение R в диапазоне от 1,70 до 1,94. Значение R подаваемого газа после добавления обогащенного водородом газа, исключая любой поток рециклового газа, предпочтительно находится в оптимальном диапазоне для синтеза метанола от 1,95 до 2,05. В случаях когда в смесь подпиточного газа и обогащенного водородом газа добавляют поток рециклового или циркуляционного газа, значение R будет выше 2,05, поскольку добавление воды или пара в подаваемый газ приводит к увеличению содержания диоксида углерода, извлекаемого в виде растворенного газа в жидком метаноле-сырце.

25

30

При необходимости часть подпиточного газа может быть передана во внешние процессы.

35

Подпиточный газ можно сжимать в компрессоре синтез-газа до достижения требуемого давления перед подачей подпиточного газа в установку синтеза метанола. В подпиточный газ добавляют обогащенный



водородом газ, извлеченный из продувочного газа. Обогащенный водородом газ может быть добавлен в подпиточный газ до или после сжатия в компрессоре синтез-газа.

5 Подаваемый газ, поступающий в установку синтеза метанола, перед добавлением воды или пара, может состоять из подпиточного газа и обогащенного водородом газа, или, когда первый реактор в установке синтеза метанола работает циклически, подаваемый газ, направляемый в установку синтеза метанола, перед добавлением воды или пара, может состоять из потока подпиточного газа, обогащенного водородом газа и рециклового газа, содержащего непрореагировавшие газы, извлеченные из первого реактора синтеза метанола и/или последующего реактора синтеза метанола в установке синтеза метанола.

10

Установка синтеза метанола приемлемо содержит один или более реакторов синтеза метанола, например первый, второй и необязательно третий реакторы синтеза метанола, причем каждый из них содержит слой катализатора синтеза метанола, расположенные последовательно и/или параллельно так, что каждый из них производит газопродуктовый поток, содержащий метанол. Таким образом, установка синтеза метанола может содержать один, два или более реакторов синтеза метанола, причем каждый из них содержит слой медного катализатора синтеза метанола, и при этом в каждый из реакторов подают подаваемый газ, содержащий водород и диоксид углерода, причем каждый из них производит газопродуктовую смесь, содержащую метанол.

15

20 Продуктовый поток метанола-сырца извлекают из одной или более газопродуктовых смесей. Это можно осуществлять посредством охлаждения одной или более газопродуктовых смесей до температуры ниже точки росы, конденсации сырого метанольного продукта и отделения сырого жидкого метанольного продукта от непрореагировавших газов. После отделения сырого жидкого метанольного продукта от одного или более метанольных газопродуктовых потоков образуется одна или более смесей непрореагировавших газов.

25

Установка синтеза метанола, как правило, работает циклически. Соответственно, часть смеси непрореагировавших газов возвращают в качестве рециркуляционного или циркуляционного потока газа в один или более реакторов синтеза метанола. Непрореагировавший газ, отделенный от смеси газообразного продукта, извлеченной из одного реактора синтеза метанола, может быть возвращен в тот же самый или другой реактор синтеза метанола. Смесь непрореагировавших газов содержит водород, монооксид углерода и диоксид углерода и поэтому ее можно использовать для получения дополнительного количества метанола. Поток рециклового газа можно извлекать из по меньшей мере одного из одного из метанольных газопродуктовых потоков и рециркулировать в по меньшей мере один из реакторов синтеза метанола. При наличии множества потоков рециклового газа эти потоки можно рециркулировать в один или более реакторов синтеза метанола по отдельности, или их можно объединять и подавать в один или более реакторов синтеза метанола.

30

35

Установка синтеза метанола может содержать первый реактор синтеза метанола и второй реактор синтеза метанола, соединенные последовательно. В такой конфигурации газ, подаваемый во второй реактор синтеза метанола, может содержать по меньшей мере часть смеси непрореагировавших газов из метанольного газопродуктового потока, извлеченного из первого реактора синтеза метанола. В то время как газ, подаваемый во второй реактор синтеза метанола, может содержать все непрореагировавшие газы из метанольного газопродуктового потока из первого реактора синтеза метанола, при необходимости часть потока непрореагировавшего газа, не подаваемого во второй реактор синтеза метанола, можно рециркулировать в линию подачи в первый реактор синтеза метанола. В частности, предпочтительные установки синтеза метанола описаны в US7790775, WO2017/121980 и WO2017/121981.

Например, установка синтеза метанола может содержать первый реактор синтеза метанола и второй реактор синтеза метанола, соединенные последовательно, причем первый реактор синтеза метанола работает по прямоточному принципу, а газ, подаваемый во второй реактор синтеза метанола, состоит из потока всего непрореагировавшего газа, извлеченного из первого реактора синтеза метанола, и потока рециклового газа, извлеченного из второго реактора синтеза метанола.

Альтернативно установка синтеза метанола может содержать первый реактор синтеза метанола и второй реактор синтеза метанола, соединенные последовательно, причем часть потока непрореагировавшего газа, извлеченного из первого реактора синтеза метанола, рециркулируют в первый реактор синтеза метанола, а часть потока непрореагировавшего газа, извлеченного из второго реактора синтеза метанола, рециркулируют во второй реактор синтеза метанола.

Альтернативно установка синтеза метанола может содержать первый реактор синтеза метанола и второй реактор синтеза метанола, соединенные последовательно, причем часть потока непрореагировавшего газа, извлеченного из второго реактора синтеза метанола, рециркулируют в первый реактор синтеза метанола.

В способе к подаваемому газу, направляемому в установку синтеза метанола, добавляют поток воды или пара. Вода может представлять собой водопроводную воду или деминерализованную воду или поток воды, извлеченный в процессе, такой как конденсат, поток воды, извлеченный перегонкой из потока метанола-сырца, или поток воды, извлеченный из установки промывки продувочного газа. Поток воды или пара может состоять из воды или пара, хотя могут присутствовать небольшие количества метанола или других веществ при извлечении воды или пара из процесса. Например, содержание  $H_2O$  в воде или паре может составлять  $\geq 90$  об.%, предпочтительно  $\geq 95$  об.%, более предпочтительно  $\geq 98$  об.%.

Воду или пар можно добавлять к подаваемому газу, подаваемому в один или более реакторов синтеза метанола в установке синтеза метанола. Например, воду или пар можно добавлять в подаваемый газ,

подаваемый в установку синтеза метанола, содержащую один реактор синтеза метанола, работающий циклически. Альтернативно воду или пар можно добавлять в подаваемый газ, подаваемый в установку синтеза метанола, содержащую два или более реакторов синтеза метанола, работающих последовательно или параллельно. В случае когда установка синтеза метанола содержит два или более реакторов синтеза метанола, работающих последовательно, воду или пар предпочтительно добавляют в подаваемый газ перед первым реактором синтеза метанола.

Воду можно добавлять с помощью испарителя, который может содержать емкость, через которую проходит подаваемый газ и в которую добавляют жидкую воду, например распылением, вызывая ее испарение. Емкость может содержать структурированную набивку или слой формованного инертного материала, например гранулы глинозема или экструдаты, для обеспечения поверхности, с которой вода может более эффективно испаряться. Вода может представлять собой питающую воду для бойлера или воду, полученную из технологического конденсата. Особенно практичным источником воды является вода, извлеченная из колонны промывки продувочного газа. Преимущества использования этого источника заключаются в том, что этот поток уже находится под высоким давлением, а небольшое количество содержащегося метанола будет способствовать контролю пиковой температуры реактора за счет более строгого подхода к равновесию.

Пар можно добавлять в подаваемый газ посредством непосредственного добавления с использованием известных способов. Пар может быть получен из питающей воды для бойлера или из технологического конденсата, извлеченного из синтез-газа.

Добавление воды или пара к подаваемому газу может быть выполнено до или после предварительного нагрева подаваемого газа выше по потоку от установки синтеза метанола, например до или после предварительного нагрева подаваемого газа в газо-газовом теплообменнике. Добавление воды или пара перед газо-газовым теплообменником может обеспечивать улучшенное смешивание воды или пара перед реактором синтеза метанола.

Добавление воды или пара в сырье для реактора синтеза метанола стимулирует реакцию конверсии водяного газа на катализаторе синтеза метанола, посредством чего монооксид углерода вступает в реакцию с водой или паром с образованием диоксида углерода и водорода. Таким образом, отношение диоксида углерода к монооксиду углерода в газопродуктовой смеси увеличивается. Количество воды или пара, добавляемых к подаваемому газу, направляемому в установку синтеза метанола, может находиться в диапазоне от 0,1 до 6 моль % подпиточного газа. Добавление слишком большого количества воды или пара может приводить к увеличению значения  $R$  подаваемого газа, содержащего поток рециклового газа, из-за удаления избыточного количества растворенного диоксида углерода в сыром метанольном продукте. Кроме того, из продувочного газа может также быть удален избыток водорода, что приведет к снижению

выработки метанола для фиксированного количества подпиточного газа. При слишком большом количестве воды или пара также может снижаться выработка метанола из-за ограничений равновесия и снижения скорости прямой реакции. И наоборот при добавлении слишком малого количества воды или пара значение  $R$  подаваемого газа, содержащего поток рециклового газа, может снизиться ниже требуемого минимума, что может привести к увеличению количества нежелательных побочных продуктов.

Если установка синтеза метанола содержит один реактор синтеза метанола, реактор может представлять собой неохлаждаемый адиабатический реактор. Альтернативно реактор можно охлаждать посредством теплообмена с подаваемым газом для синтеза метанола, например в квенч-реакторе, конвертере с трубчатым охлаждением или конвертере с газовым охлаждением. Альтернативно реактор синтеза метанола можно охлаждать кипящей водой под давлением, например в конвертере с осевым восходящим потоком пара или конвертере с радиальным восходящим потоком пара. Если установка синтеза метанола содержит два или более реакторов синтеза метанола, они могут использовать любую комбинацию, хотя предпочтительными являются комбинации конвертеров с осевым или радиальным восходящим потоком пара и конвертеров с трубчатым охлаждением или газовым охлаждением, или же комбинации конвертеров с осевым восходящим потоком пара, за которыми следуют конвертеры с радиальным восходящим потоком пара.

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

В конвертере с осевым восходящим потоком пара (aSRC) подаваемый газ для синтеза метанола, как правило, проходит в осевом направлении через вертикальные трубы, заполненные катализатором, которые

охлаждают посредством теплообмена с кипящей водой под давлением, протекающей в межтрубном пространстве. Катализатор может обеспечиваться в гранулированной форме непосредственно в трубах или может обеспечиваться в одном или более цилиндрических контейнерах, которые направляют поток синтез-газа в радиальном и осевом направлениях для интенсификации теплопередачи. Указанные содержащиеся катализаторы и их применение в синтезе метанола описаны в патенте США № US8785506. Особенно подходящим средством отвода тепла от катализатора являются конвертеры с восходящим потоком пара, в которых катализатор находится в трубах, охлаждаемых кипящей водой под давлением.

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

В конвертере с трубчатым охлаждением (TCC) слой катализатора охлаждают посредством подачи подаваемого газа для синтеза метанола через трубы с открытыми торцами, расположенные внутри слоя, и выпуска нагретого газа в пространство над катализатором в межтрубном пространстве реактора. Впоследствии нагретый газ может пропускаться непосредственно через слой катализатора без выхода из конвертера. Конвертер TCC может обеспечивать достаточную площадь охлаждения для ряда композиций синтез-газа, и его можно использовать в широком диапазоне условий. В качестве альтернативы конвертеру TCC для охлаждения слоя катализатора можно использовать конвертер с газовым охлаждением (GCC), в котором подаваемый газ для синтеза метанола пропускают через трубы или пластины по принципу теплообменника. В этом случае нагретый синтез-газ отводится из конвертера и затем возвращается обратно в слой катализатора. Пример конвертера GCC описан в патенте США № US 5827901.

Альтернативно реактор синтеза метанола может представлять собой квенч-реактор, в котором один или более неподвижных слоев катализатора синтеза метанола в виде твердых частиц охлаждают с помощью смеси подаваемого газа для синтеза метанола, которую вводят в реактор внутрь слоев или между слоями. Такие реакторы описаны, например, в патенте США № US4411877.

В способе, включающем первый и второй реакторы синтеза метанола, первый реактор синтеза метанола предпочтительно охлаждают кипящей водой, например, в конвертере с осевым восходящим потоком пара или конвертере с радиальным восходящим потоком пара, более предпочтителен конвертер с осевым восходящим потоком пара. Второй реактор синтеза метанола может представлять собой конвертер с радиальным восходящим потоком пара. Такие конструкции, в частности, используют для настоящего изобретения из-за эксплуатационных характеристик этих реакторов и их способности работать с

различными подаваемыми газовыми смесями. Альтернативно второй реактор синтеза метанола может представлять собой конвертер с газовым охлаждением или конвертер трубчатым охлаждением.

5 Катализаторы синтеза метанола представляют собой приемлемые медьсодержащие катализаторы синтеза метанола, которые доступны в продаже. В частности, приемлемые катализаторы синтеза метанола представляют собой катализаторы на основе оксида меди / оксида цинка / оксида алюминия в виде твердых частиц, которые могут содержать один или более промоторов. Катализаторы синтеза метанола в каждом из реакторов синтеза метанола могут быть одними и теми же или разными. Например, катализатор синтеза метанола в реакторе синтеза метанола, в который направляется содержащий воду или пар подаваемый газ, может иметь композицию, которая устойчива к воде или пару и способствует реакции конверсии водяного газа. Содержание оксида меди в катализаторе (в расчете на CuO) может находиться в диапазоне от 30 до 70 масс. %. В рамках этого диапазона содержание оксида меди в диапазоне от 50 до 70 масс. %, предпочтительно от 60 до 70 масс. %, находит общее применение в синтезе метанола, тогда как для реакции конверсии водяного газа можно использовать по существу меньшее содержание оксида меди, например в диапазоне от 30 до 60 масс. %. Массовое соотношение Cu : Zn (в расчете на CuO : ZnO) может составлять 1 : 1 или более, но предпочтительно находится в диапазоне от 2 : 1 до 3,5 : 1, в частности от 2,5 : 1 до 2,75 : 1, для катализаторов синтеза метанола и в диапазоне от 1,4 : 1 до 2,0 : 1 для катализаторов конверсии водяного газа. В случае катализаторов синтеза метанола катализатор предпочтительно содержит 20–30% по массе оксида цинка. Катализатор, как правило, содержит оксид алюминия, который может присутствовать в количестве в диапазоне от 5 до 20 масс. %. Особенно приемлемыми катализаторами являются катализаторы синтеза метанола с добавлением кремнезема, как описано в WO2020212681 (A1), которые неожиданно стабильны под воздействием подаваемых газов, содержащих воду или пар.

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

Каждый реактор синтеза метанола производит газопродуктовую смесь. В настоящем способе из каждой газопродуктовой смеси перед ее дальнейшим использованием предпочтительно извлекают жидкий метанол-содержащий поток. Это можно осуществлять посредством охлаждения одной или более газопродуктовых смесей до температуры ниже точки росы, конденсации сырого метанольного продукта и отделения сырого жидкого метанольного продукта от непрореагировавших газов. Можно использовать традиционное теплообменное оборудование и оборудование для сепарации газа и жидкости. В частности, приемлемый теплообменный аппарат включает газо-газовый теплообменник, в котором подаваемую газовую смесь для реактора синтеза метанола применяют для охлаждения потока газообразного метанольного продукта из этого реактора. Использование газо-газового теплообменника, как правило,

позволяет улучшить управление генерацией пара в конвертерах с восходящим потоком пара. При наличии двух или более реакторов синтеза метанола газопродуктовые смеси могут быть охлаждены по отдельности или объединены и охлаждены вместе для получения потока метанола-сырца. Охлаждение газопродуктовой смеси предпочтительно выполняют до 50 °С или менее, предпочтительно 45 °С или менее таким образом, что улавливание растворенного диоксида углерода в сыром метанольном продукте является максимальным. Однако охлаждение до температуры ниже 40 °С не обязательно.

Жидкий метанол-сырец, извлеченный из одной или более газопродуктовых смесей, содержит растворенный диоксид углерода и, следовательно, его предпочтительно обрабатывают сначала посредством снижения его давления и/или увеличения его температуры и отделения парообразного диоксида углерода с помощью резервуара мгновенного испарения.

Способ может включать в себя этап извлечения потока диоксида углерода из метанола-сырца. Извлеченный поток диоксида углерода не рециркулируют в процесс, но после необязательной очистки можно использовать во внешних процессах химического синтеза для повышения нефтеотдачи или можно подвергать секвестированию в установке сбора и хранения углерода. Поток диоксида углерода можно использовать в качестве химического сырья, например для производства уксусной кислоты или в производстве мочевины в процессе совместного производства аммиака-метанола-мочевины.

Впоследствии метанол-сырец, лишенный диоксида углерода, может быть обработан традиционным способом посредством дистилляции для получения очищенного метанольного продукта. При необходимости часть лишнего диоксида углерода сырого метанольного продукта может быть целесообразно рециркулировать в виде промывочного потока в газожидкостный сепаратор для улучшения улавливания диоксида углерода в сыром метанольном продукте.

Часть непрореагировавшей газовой смеси, составляющей поток газа, рециркулируемого в цикл, сжимается одним или более компрессорами или циркуляционными насосами. Сжатие может происходить до разделения потока, например для обеспечения потока продувочного газа, или после его разделения, или после объединения потока рециклового газа с подаваемым газом. Коэффициенты рециркуляции для формирования подаваемых газовых смесей, подаваемых в один или более реакторов синтеза метанола, могут находиться в диапазоне от 0,5 : 1 или ниже до 5 : 1, предпочтительно от 1 : 1 до 3 : 1. Под термином «коэффициент рециркуляции» подразумевается молярное соотношение расхода рециркуляционного потока непрореагировавшего газа и подпиточного газа, в результате которого образуется газовая смесь, подаваемая в реактор синтеза метанола.

Часть непрореагировавшей газовой смеси, отделенной от жидкого метанола-сырца, удаляют из цикла или рециркуляционного потока в качестве потока продувочного газа, который используют для предотвращения

накопления нежелательных инертных веществ в процессе. Поток продувочного газа можно удалять непрерывно или периодически. Поток продувочного газа можно извлекать из отделенных непрореагировавших газов до или после компримирования в циркуляционном насосе. Продувочный газ, извлеченный ниже по потоку от компрессора, может обеспечивать более значительную движущую силу и способствовать разделению мембраны.

В способе по меньшей мере часть потока продувочного газа разделяют на газовый поток, обогащенный водородом, который рециркулируют в подпиточный газ для способа. В результате получают обогащенный углеродом поток отходящего газа. Под «обогащенным углеродом потоком отходящего газа» понимается поток газа, который имеет более высокую долю углеродсодержащих соединений (монооксид углерода, диоксид углерода и метан), чем продувочный газ. Хотя отдельные компоненты могут иметь такую же или даже более низкую долю, чем в продувочном газе, общее количество всех углеродсодержащих компонентов в обогащенном углеродом газе будет составлять более высокую долю по сравнению с продувочным газом. Предпочтительно весь поток продувочного газа проходит этап разделения. Разделение обогащенных водородом и обогащенных углеродом потоков газа можно осуществлять с использованием известного оборудования для разделения, такого как мембранный сепаратор водорода, или установка адсорбции при переменном давлении, система разделения в холодильной камере или любую их комбинацию. С помощью этих методов можно извлекать более 50% водорода, присутствующего в потоке продувочного газа.

Следует понимать, что при добавлении потока обогащенного водородом газа к подпиточному газу будет увеличено стехиометрическое значение R подаваемого газа. При необходимости может также быть добавлен дополнительный водород из внешнего источника.

В настоящем способе обогащенный углеродом отходящий газ, который содержит инертные вещества, желательно направлять в качестве топлива, например в пламенный нагреватель, такой как пламенный нагреватель, используемый для перегрева пара, или предварительного нагрева и/или повторного нагрева сырья в установке производства синтез-газа. Альтернативно обогащенный углеродом отходящий газ может быть выведен из процесса для применения в качестве топлива.

Желательно, чтобы обогащенный водородом газ, извлеченный из потока продувочного газа, содержал > 80 об.% H<sub>2</sub>. Отделенный водород в дополнение к рециркуляции в контур метанола можно также использовать выше по потоку при гидродесульфированию углеводородного сырья и/или выводить из процесса для другого применения. Однако в предпочтительном варианте осуществления большую часть, например по меньшей мере 51 об.% отделенного водорода, подают в контур синтеза метанола.

Обогащенный углеродом газ, который, как правило, будет содержать оксиды углерода и метан, можно



использовать в качестве топлива, например в пламенном нагревателе. Обогащенный углеродом газ можно эффективно использовать в качестве топлива для пламенного нагревателя, используемого для нагрева сырья способа, такого как потоки сырья для установки предриформинга и установки автотермического риформинга.

5

Установка для удаления  $\text{CO}_2$  может быть необязательно включена в систему для извлечения диоксида углерода из непрореагировавшего газа, извлеченного из газопродуктовой смеси, например перед рециркулированием непрореагировавшего газа или его подачи в один или более дополнительных реакторов синтеза метанола в установке синтеза метанола. В случаях когда используют установку для удаления  $\text{CO}_2$ , полученный газопродуктовый поток, лишенный диоксида углерода, может быть возвращен для ввода в состав подаваемого газа. Установка для удаления  $\text{CO}_2$  может представлять собой любую традиционную установку для удаления  $\text{CO}_2$ , работа которой основана на физической абсорбции, химической абсорбции, адсорбции в пористом материале или используется мембрана для выборочного отделения  $\text{CO}_2$  от обогащенного углеродом потока с образованием таким образом обогащенного метаном потока. Предпочтительной является мембранная установка для удаления  $\text{CO}_2$ . Извлеченный поток  $\text{CO}_2$  может содержать небольшие количества метана и инертных веществ, и поэтому его можно использовать в качестве топлива, например в пламенном нагревателе. Альтернативно поток извлеченного  $\text{CO}_2$ , необязательно после дополнительной очистки, может быть подан во внешний процесс химического синтеза, используемый для повышения нефтеотдачи, или может быть подвергнут секвестированию.

10

15

20

Смесь потока продувочного газа может содержать метанол и поэтому при необходимости выше по потоку от разделения обогащенного водородом газа и обогащенного углеродом газа метанол можно извлекать из потока продувочного газа с использованием водной отмывки. Предпочтительно по меньшей мере часть полученной промывочной воды, содержащей метанол, добавляют в подаваемый газ, подаваемый в установку синтеза метанола. Любая промывочная вода для продувочного газа, содержащая метанол, не добавляемая в подаваемый газ, поступающий в установку синтеза метанола, может быть направлена для очистки вместе с метанолом-сырцом.

25

30

35

Поток метанола-сырца, извлеченного из установки по производству метанола, содержит воду, а также небольшие количества высших спиртов и других примесей. Сначала метанол-сырец можно подавать в испарительную емкость или колонну, где растворенные газы высвобождают и отделяют от потока жидкого метанола-сырца. Сырой жидкий метанол можно подвергать одной или более стадиям очистки, включая одну или более, предпочтительно две или три стадии отгонки в установке очистки метанола, содержащей одну, две или более ректификационных колонн. На стадии дегазации и стадиях отгонки можно осуществлять нагрев с использованием тепла, извлеченного из процесса, например при охлаждении газопродуктового потока, потока синтез-газа или из других источников. Как правило, по меньшей мере часть метанола-сырца очищают отгонкой с получением очищенного метанольного продукта.

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

5

Далее приводится описание изобретения со ссылками на прилагаемые графические материалы, причем: на Фиг. 1 представлен способ в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения; на Фиг. 2 представлен дополнительный способ в соответствии с другим вариантом осуществления изобретения;

10

на Фиг. 3 представлен дополнительный способ в соответствии с другим вариантом осуществления изобретения; и

на Фиг. 4 представлен дополнительный способ в соответствии с другим вариантом осуществления изобретения.

15

На Фиг. 1–4 установка производства синтез-газа содержит установку предриформинга и установку автотермического риформинга. На Фиг. 1 установка синтеза метанола содержит одну ступень, т. е. один конвертер синтеза метанола, или параллельные конвертеры одинаковой конструкции, которые работают циклически. На Фиг. 2 и 3 установка синтеза метанола содержит две ступени, соединенные последовательно, причем первая ступень работает по прямоточному принципу, а вторая ступень работает циклически. На Фиг. 4 установка синтеза метанола содержит две метанольные ступени, соединенные последовательно, причем обе ступени работают циклически.

20

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

25

30

На Фиг. 1 смесь природного газа и пара, подаваемую по трубопроводу 10, подают в пламенный нагреватель 12, где ее нагревают. Нагретую газовую смесь подают из пламенного нагревателя 12 по трубопроводу 14 в установку 16 предварительного риформинга, содержащую неподвижный слой катализатора парового риформинга в форме твердых частиц. Нагретую газовую смесь подвергают риформингу в адиабатических условиях на катализаторе, таким образом превращая высшие углеводороды, присутствующие в природном газе, в метан, оксиды углерода и водород. Предварительно подвергнутую риформингу газовую смесь

35

подают из установки предриформинга 16 по трубопроводу 18 в пламенный нагреватель 12, в котором ее нагревают до температуры на входе в установку автотермического риформинга. Повторно нагретую предварительно подвергнутую риформингу газовую смесь подают из пламенного нагревателя 12 по трубопроводу 20 в установку 22 автотермического риформинга с подачей потока 24 кислорода. В

5 установке автотермического риформинга предварительно подвергнутую риформингу газовую смесь частично сжигают, при этом кислород в горелке устанавливают вблизи верхней части, а полученный горячий частично сжигаемый газ доводят до равновесия через слой катализатора парового риформинга, расположенный под горелкой. Полученный поток синтез-газа автотермического риформинга подают из

10 установки 22 автотермического риформинга по трубопроводу 26 в теплоутилизационную установку 28, содержащую один или более теплообменников, где его охлаждают до температуры ниже точки росы для конденсации пара. Технологический конденсат 30 удаляют из охлажденной газовой смеси с использованием оборудования для разделения газа и жидкости в теплоутилизационную установку с получением подпиточного газа. Часть конденсата 30 может быть использована для генерирования пара, используемого для приготовления подаваемого газа 14, подаваемого в установку 16 предриформинга.

15 Подпиточный газ извлекают из теплоутилизационной установки 28 по трубопроводу 32 вместе с обогащенным водородом потоком, поступающим по трубопроводу 34, и полученную смесь подают по трубопроводу 36 в компрессор 38 синтез-газа, где ее сжимают. Сжатую газовую смесь извлекают из компрессора 38 синтез-газа по трубопроводу 40 и объединяют с газом рециркуляционного контура, поступающим по трубопроводу 42, для образования подаваемой газовой смеси, которую подают по

20 трубопроводу 44 в циркуляционный компрессор 46, в котором смесь сжимается до давления контура. Сжатый подаваемый газ извлекают из циркуляционного компрессора 46 по трубопроводу 48 и смешивают с потоком пара, подаваемого по линии 50 впрыска пара. Полученную смесь подаваемого газа и пара подают по трубопроводу 52 в газо-газовый теплообменник 54, где она нагревается до температуры на входе конвертера метанола, и впоследствии подают по трубопроводу 56 на вход реактора 58 синтеза метанола.

25 Хотя показан один преобразователь, следует понимать, что эта схема технологического процесса может работать с двумя или более конвертерами параллельно. Реактор 58 синтеза метанола представляет собой конвертер с осевым восходящим потоком пара, содержащий заполненные катализатором синтеза метанола трубы 60, охлаждаемые кипящей водой под давлением 62. Реакции синтеза метанола и конверсии водяного газа происходят в реакторе 58 с получением газопродуктовой смеси, содержащей метанол, непрореагировавший водород и диоксид углерода. Газопродуктовую смесь извлекают из реактора 58 по

30 трубопроводу 64, охлаждают в теплообменнике 54 и подают по трубопроводу 66 в один или более дополнительных теплообменников 68, где ее охлаждают до температуры ниже точки росы для конденсации жидкого метанола-сырца. Охлажденную смесь подают из одного или более теплообменников 68 по трубопроводу 70 в газожидкостный сепаратор 72, где непрореагировавшие газы отделяют от жидкого метанола-сырца, который извлекают из сепаратора 72 по трубопроводу 74. Метанол-сырец направляют в

35 установку перегонки и очистки (не показан), где его дегазируют и перегоняют за две или три стадии перегонки с получением очищенного метанольного продукта. Непрореагировавшие газы извлекают из

сепаратора 72 и разделяют. Часть подают по трубопроводу 42 в виде газа контура рециркуляции для образования части подаваемого газа, подаваемого в реактор 58 синтеза метанола. Оставшуюся часть подают по трубопроводу 78 в качестве продувочного газа в установку 80 промывки продувочного газа, в которую подают поток 82 воды и которая создает промывочный поток 84 продувочного газа, содержащий  
5 небольшое количество метанола. Промывочный поток продувочного газа нагревают для генерирования пара, часть которого может поступать в подаваемую газовую смесь по трубопроводу 50. Промытый продувочный газ извлекают из установки 80 промывки продувочного газа и подают по трубопроводу 86 в мембранную установку 88 извлечения водорода, где обогащенный водородом поток отделяют от промытого продувочного газа и подают по трубопроводу 34 в поток подпиточного газа в трубопровод 32.  
10 Обогащенный углеродом отходящий газ извлекают из установки 88 извлечения водорода по трубопроводу 90 и направляют в качестве топлива для сжигания в пламенный нагреватель 12.

На Фиг. 2 установка производства синтез-газа такая же, как показана на Фиг. 1. Однако в то время как на Фиг. 1 установка синтеза метанола работает с одним реактором циклически, установка синтеза метанола  
15 на Фиг. 2 работает с двумя реакторами синтеза метанола, соединенными последовательно, причем первый реактор работает по прямоточному принципу, и непрореагировавшие газы из сепаратора ниже по потоку от первого реактора подают в отличие от первого варианта в дополнительный реактор синтеза метанола, работающий циклически. Таким образом, на Фиг. 2 сжатую смесь подпиточного газа и насыщенного водородом газа в трубопроводе 40 смешивают с паром в трубопроводе 50, нагревают в газо-газовом  
20 теплообменнике 54, проводят через реактор 58, охлаждают в теплообменнике 54 и дополнительных теплообменниках 68 и подают в газожидкостный сепаратор 72, из которого извлекают первый поток жидкого метанола-сырца 74. Первую непрореагировавшую газовую смесь 76, извлеченную из газожидкостного сепаратора 72, объединяют со второй непрореагировавшей газовой смесью из трубопровода 110, и объединенный подаваемый газ подают через линию 112 в циркуляционный  
25 компрессор 114. Сжатый подаваемый газ поступает из компрессора 114 по трубопроводу 116 во второй газо-газовый теплообменник 118, где он нагревается, а впоследствии поступает по трубопроводу 120 на вход конвертера 122 с радиальным восходящим потоком пара, содержащего кольцевой слой катализатора 124, охлаждаемого трубками или пластинами, в которых находится кипящая вода под давлением 126. Хотя изображен конвертер с радиальным восходящим потоком пара, способ может быть в равной степени  
30 реализован с использованием конвертера с осевым восходящим потоком пара, конвертера с газовым охлаждением или конвертера с трубчатым охлаждением. Вторую газопродуктовую смесь извлекают из реактора 122 по трубопроводу 128 и охлаждают в теплообменнике 118 и одном или более дополнительных теплообменниках 130 до температуры ниже точки росы. Впоследствии охлажденная смесь поступает из теплообменников 130 во второй газожидкостный сепаратор 132, из которого по трубопроводу 134  
35 извлекают второй поток жидкого метанола-сырца. Первый и второй потоки жидкого метанола-сырца при необходимости могут быть объединены, а затем отправлены на очистку для получения очищенного метанольного продукта, как описано выше. Непрореагировавшую газовую смесь 136 извлекают из второго

газо-жидкостного сепаратора 132 и делят на второй поток 110 непрореагировавшего газа и поток 138 продувки. Поток 138 продувки подают в установку 140 промывки продувочного газа, в которую поступает поток 142 воды и которая создает поток 144 промывки продувочного газа, содержащий небольшое количество метанола. Промывочный поток продувочного газа нагревают для генерирования пара, часть которого может поступать в подаваемую газовую смесь по трубопроводу 50. Промытый продувочный газ извлекают из установки 140 промывки продувочного газа и подают по трубопроводу 146 в мембранную установку 148 извлечения водорода, где обогащенный водородом поток отделяют от промытого продувочного газа и подают по трубопроводу 34 в поток подпиточного газа в трубопроводе 32. Обогащенный углеродом отходящий газ извлекают из установки 148 извлечения водорода по трубопроводу 150 и направляют в качестве топлива для сжигания в пламенном нагревателе 12.

На Фиг. 3 установка производства синтез-газа и установка синтеза метанола такие же, как изображены на Фиг. 2, за исключением того, что часть газа, подаваемого в конвертер с радиальным восходящим потоком пара рециркулируют для добавления к подаваемому газу, поступающему в конвертер с осевым восходящим потоком пара. Таким образом, подаваемый газ 116, поступающий в конвертер 122 с радиальным восходящим потоком пара разделяют на первую и вторую части. Первую часть нагревают в теплообменнике 118 и подают в конвертер 122 с радиальным восходящим потоком пара. Вторую часть подают по трубопроводу 152 в сжатый подаваемый газ в трубопроводе 40 выше по потоку от пара или добавления воды через трубопровод 50, нагревают в теплообменнике 54 и подают в конвертер 58 с осевым восходящим потоком пара.

Необязательно, как показано пунктирными линиями, по меньшей мере часть непрореагировавшей газовой смеси 76, извлеченной из первого газо-жидкостного сепаратора 72, может быть подана в установку 160 для удаления  $\text{CO}_2$  для удаления части диоксида углерода из первой непрореагировавшей газовой смеси. В качестве приемлемой установки 160 для удаления  $\text{CO}_2$  можно использовать мембранную установку, которая производит лишенную  $\text{CO}_2$  газовую смесь 164, которую объединяют со второй непрореагировавшей газовой смесью 110 с образованием подаваемого газа для конвертера с радиальным восходящим потоком пара. Установка для удаления  $\text{CO}_2$  также производит поток 162  $\text{CO}_2$ , который можно направлять во внешний процесс или подвергать секвестированию в установке получения  $\text{CO}_2$ .

На Фиг. 4 установка производства синтез-газа и установка синтеза метанола такие же, как изображены на Фиг. 2, за исключением того, что смесь 138 продувочного газа, полученную из непрореагировавшего газовой смеси 136, разделяют на части. Первая часть поступает в установку 140 промывки продувочного газа и установку 148 отделения водорода для образования обогащенного водородом потока 34. Вторая часть обходит эти установки, и ее рециркулируют в сжатый подаваемый газ в трубопроводе 40 выше по потоку от добавления пара по трубопроводу 50 в подаваемый газ для конвертера 58 с осевым восходящим потоком пара. В этой конфигурации второй поток 110 непрореагировавшего газа не объединяют с потоком

непрореагировавшего газа в трубопроводе 76 (или необязательно с лишенным CO<sub>2</sub> потоком 164), а вместо этого подают непосредственно в циркуляционный компрессор 114. Необязательно, как показано на Фиг. 3, по меньшей мере часть непрореагировавшей газовой смеси 76, извлеченной из первого газожидкостного сепаратора 72, может быть подана в установку 160 для удаления CO<sub>2</sub> для удаления части диоксида углерода из первой непрореагировавшей газовой смеси с получением таким образом потока 162 CO<sub>2</sub> и лишенного CO<sub>2</sub> газа 164, которые могут быть поданы в циркуляционный компрессор 114.

Настоящее изобретение будет дополнительно описано со ссылкой на следующие расчетные примеры, полученные с использованием традиционного программного обеспечения моделирования, приемлемого для процессов синтеза метанола. Все эти примеры основаны на одном и том же количестве H<sub>2</sub> + CO в Нм<sup>3</sup>/ч на выходе из АТР, который работал при соотношении пара и углерода 0,6 : 1 и давлении 34 бар.

#### Пример 1

Пример 1 представляет собой пример схемы технологического процесса в соответствии с Фиг. 1. Условия способа и композиции различных потоков указаны ниже.

Номер потока	20	24	26	30	32	34	36
Температура (°C)	650	228	1050	92	45	55	46
Давление (бар абс.)	35,4	39,5	34,0	30,9	30,9	30,9	30,9
Массовый расход (тонн/ч)	201,1	126,0	327,1	76,2	250,8	21,7	272,5
Молярный расход (кгмоль/ч)	11 972	3960	25 666	4230	21 436	2789	24 225
Молекулярная масса	16,79	31,83	12,74	18,02	11,70	7,77	11,25
Композиция (кгмоль/ч)							
Вода	3986,6	55,5	4305,8	4228,2	77,4	9,5	86,9
Водород	486,0	-	13 849,3	-	13 849,3	2339,5	16 188,8
Монооксид углерода	3,9	-	6110,3	0,7	6109,6	50,4	6160,1
Диоксид углерода	267,5	-	974,7	0,9	973,8	318,7	1292,5
Азот	35,9	-	35,9	-	35,9	7,3	43,3
Аргон	-	11,7	11,7	-	11,7	5,5	17,2
Метан	7192,2	-	378,3	-	378,2	58,0	436,2
Метанол	-	-	-	-	-	-	-
Кислород	-	3892,7	-	-	-	-	-
Легкие	-	-	-	-	-	-	-
Тяжелые	-	-	-	-	-	-	-

Номер потока	42	44	50	56	64	70	74
Температура (°C)	45	88	303	230	251	45	45
Давление (бар абс.)	76,8	76,3	84,2	83,0	80,0	77,1	77,0
Массовый расход (тонн/ч)	462,1	734,7	9,9	744,6	744,6	744,6	239,8

Молярный расход (кгмоль/ч)	42 872	67 097	550	67 647	54 761	54 761	7936
Молекулярная масса	10,78	10,95	18,02	11,01	13,60	13,60	30,22
Композиция (кгмоль/ч)							
Вода	21,7	108,6	550,0	658,6	1195,5	1195,5	1171,9
Водород	29 846,5	46 035,3	-	46 035,3	32 622,9	32 622,9	24,1
Моноксид углерода	2542,3	8702,3	-	8702,4	2788,6	2788,6	12,0
Диоксид углерода	5303,4	6595,8	-	6595,8	6063,8	6063,8	271,5
Азот	453,4	496,7	-	496,7	496,6	496,6	1,5
Аргон	177,6	194,8	-	194,8	194,8	194,8	0,9
Метан	4249,3	4685,5	-	4685,5	4685,5	4685,5	44,4
Метанол	272,8	272,8	-	272,8	6698,9	6698,9	6401,2
Кислород	-	-	-	-	-	-	-
Легкие	5,1	5,0	-	5,1	12,1	12,1	6,5
Тяжелые	-	-	-	-	2,1	2,1	2,1

Номер потока	76	78	82	84	86	90
Температура (°C)	45	45	46	51	53	54
Давление (бар абс.)	77,0	76,2	76,5	76,2	75,8	72,6
Массовый расход (тонн/ч)	504,7	42,6	7,0	7,7	41,9	20,2
Молярный расход (кгмоль/ч)	46 825	3953	390	408	3935	1146
Молекулярная масса	10,78	10,78	18,02	18,96	10,65	17,64
Композиция (кгмоль/ч)						
Вода	23,7	2,0	390,0	381,5	10,4	0,9
Водород	32 598,6	2752,0	-	-	2752,1	412,7
Моноксид углерода	2776,7	234,4	-	0,0	234,4	183,9
Диоксид углерода	5792,3	489,0	-	1,3	487,7	169,0
Азот	495,2	41,8	-	-	41,8	34,5
Аргон	193,9	16,4	-	-	16,4	10,9
Метан	4641,1	391,8	-	0,1	391,7	333,6
Метанол	298,0	25,2	-	25,0	-	0,1
Кислород	-	-	-	-	-	-
Легкие	5,5	0,5	-	-	0,5	0,5
Тяжелые	-	-	-	-	-	-

### Пример 2. Сравнительный

Пример 2 аналогичен примеру 1 и основан на способе, изображенном на Фиг. 1, но не содержит линию 50 впрыска пара и дополнительно содержит линию подачи подпиточного газа, которая пропускает часть подпиточного газа, обозначенную ниже как трубопровод 41, из линии смеси сжатого подпиточного газа в промытый продувочный газ 86, который поступает в установку 88 извлечения водорода. Это пример

способа, заявленного в WO2016180812 A1. Условия способа и композиции различных потоков указаны ниже.

Номер потока	20	24	26	30	32	34	36
Температура (°C)	650	228	1050	93	45	101	51
Давление (бар абс.)	35,4	39,5	34,0	30,9	30,9	30,9	30,9
Массовый расход (тонн/ч)	201,1	126,0	327,1	76,2	250,8	17,6	268,5
Молярный расход (кгмоль/ч)	11 972	3959	25 665	4230	21 435	2502	23 938
Молекулярная масса	16,79	31,83	12,74	18,02	11,70	7,04	11,21
Композиция (кгмоль/ч)							
Вода	3986,6	55,5	4305,6	4228,1	77,4	10,5	87,9
Водород	486,0	-	13 848,6	-	13 848,4	2103,7	15 952,5
Монооксид углерода	3,9	-	6109,7	0,7	6109,0	123,4	6232,5
Диоксид углерода	267,5	-	974,8	0,9	973,9	187,3	1161,2
Азот	35,9	-	35,9	-	35,9	8,3	44,3
Аргон	-	11,7	11,7	-	11,7	5,9	17,6
Метан	7192,1	-	378,8	-	378,7	63,3	442,0
Метанол	-	-	-	-	-	-	-
Кислород	-	3891,9	-	-	-	-	-
Легкие	-	-	-	-	-	-	-
Тяжелые	-	-	-	-	-	-	-

Номер потока	41	42	44	56	64	70	74
Температура (°C)	175	45	88	230	251	45	45
Давление (бар абс.)	77,0	76,8	76,3	83,0	80,0	77,1	77,0
Массовый расход (тонн/ч)	16,1	450,7	703,1	703,1	703,1	703,1	228,3
Молярный расход (кгмоль/ч)	1436	42 871	65 372	65 372	52 595	52 595	7439
Молекулярная масса	11,21	10,51	10,76	10,76	13,37	13,37	30,69
Композиция (кгмоль/ч)							
Вода	5,3	15,9	98,5	98,5	786,2	786,2	769,5
Водород	957,2	28 467,1	43 462,0	43 462,0	30 008,6	30 008,6	24,2
Монооксид углерода	374,0	2582,2	8440,6	8440,6	2731,9	2731,9	12,1
Диоксид углерода	69,7	3966,1	5057,6	5057,6	4374,9	4374,9	197,4
Азот	2,7	735,4	776,9	776,9	776,9	776,9	2,4
Аргон	1,1	282,0	298,6	298,6	298,6	298,6	1,5
Метан	26,5	6523,6	6939,0	6939,0	6939,0	6939,0	67,7
Метанол	-	293,4	293,4	293,4	6663,6	6663,6	6354,6
Кислород	-	-	-	-	-	-	-
Легкие	-	5,4	5,4	5,4	13,0	13,0	7,4
Тяжелые	-	-	-	-	2,2	2,2	2,2



Номер потока	76	78	82	84	86	90
Температура (°C)	45	45	46	52	99	101
Давление (бар абс.)	77,0	76,2	76,5	76,2	75,8	72,6
Массовый расход (тонн/ч)	474,8	24,0	4,0	4,4	39,7	22,1
Молярный расход (кгмоль/ч)	45 156	2286	220	231	3711	1209
Молекулярная масса	10,51	10,51	18,02	19,02	10,70	18,28
Композиция (кгмоль/ч)						
Вода	16,7	0,8	220,1	214,7	11,5	1,1
Водород	29 984,4	1517,8	-	-	2474,9	371,2
Монооксид углерода	2719,8	137,7	-	0,0	511,6	388,2
Диоксид углерода	4177,5	211,5	-	0,6	280,6	93,2
Азот	774,6	39,2	-	-	41,9	33,5
Аргон	297,1	15,0	-	-	16,1	10,2
Метан	6871,3	347,8	-	0,1	374,2	310,9
Метанол	309,0	15,6	-	15,5	-	0,1
Кислород	-	-	-	-	-	-
Легкие	5,6	0,3	-	-	0,3	0,3
Тяжелые	-	-	-	-	-	-

### Пример 3

Пример 3 относится к способу в соответствии с Фиг. 2, в котором используют две стадии синтеза метанола, причем первая стадия включает в себя конвертер с осевым восходящим потоком пара, работающий по прямоточному принципу, за которым следует конвертер с радиальным восходящим потоком пара, работающий циклически. Условия способа и композиции различных потоков указаны ниже.

Номер потока	20	24	26	30	32	34	36
Температура (°C)	650	228	1050	93	45	53	46
Давление (бар абс.)	35,4	39,5	34,0	30,9	30,9	30,9	30,9
Массовый расход (тонн/ч)	201,1	126,0	327,1	76,3	250,8	21,8	272,7
Молярный расход (кгмоль/ч)	11 971	3960	25 665	4231	21 435	2806	24 241
Молекулярная масса	16,79	31,83	12,74	18,02	11,70	7,78	11,25
Композиция (кгмоль/ч)							
Вода	3986,4	55,5	4306,4	4229,0	77,4	9,0	86,5
Водород	485,8	-	13 848,0	-	13 848,4	2347,0	16 195,6
Монооксид углерода	3,8	-	6109,7	0,7	6109,2	58,0	6167,2
Диоксид углерода	267,4	-	974,9	0,9	974,0	314,2	1288,3
Азот	35,9	-	35,9	-	35,9	7,8	43,7
Аргон	-	11,7	11,7	-	11,7	5,9	17,6
Метан	7191,6	-	378,4	-	378,3	63,7	442,0

Метанол	-	-	-	-	-	-	-
Кислород	-	3892,7	-	-	-	-	-
Легкие	-	-	-	-	-	-	-
Тяжелые	-	-	-	-	-	-	-

Номер потока	50	56	64	70	74	76	110
Температура (°С)	301	230	247	45	45	45	45
Давление (бар абс.)	82,5	82,1	80	78,2	78,1	78,1	78,1
Массовый расход (тонн/ч)	10,8	283,5	283,5	283,5	107,3	176,2	440,0
Молярный расход (кгмоль/ч)	600	24 841	18 447	18 447	3374	15 073	40 697
Молекулярная масса	18,02	11,41	15,37	15,37	31,80	11,69	10,81
Композиция (кгмоль/ч)							
Вода	600,0	686,5	133,6	133,6	131,5	2,1	31,4
Водород	-	16 195,6	10 361,9	10 361,9	13,6	10 348,3	28 102,1
Монооксид углерода	-	6167,3	2412,1	2412,1	16,0	2396,0	2645,1
Диоксид углерода	-	1288,3	1844,3	1844,3	121,8	1722,5	4874,5
Азот	-	43,7	43,7	43,7	0,2	43,5	435,5
Аргон	-	17,6	17,6	17,6	-	17,5	174,4
Метан	-	442,0	442,0	442,0	6,5	435,5	4196,8
Метанол	-	-	3185,2	3185,2	3078,8	106,4	231,2
Кислород	-	-	-	-	-	-	-
Легкие	-	-	5,2	5,2	4,0	1,2	5,9
Тяжелые	-	-	1,4	1,4	1,3	-	-

Номер потока	120	128	134	136	138	142	144
Температура (°С)	235	278	45	45	45	46	51
Давление (бар абс.)	80,5	80,0	78,2	78,2	78,1	77,7	77,4
Массовый расход (тонн/ч)	616,2	616,2	133,0	483,3	43,2	7,1	7,8
Молярный расход (кгмоль/ч)	55 770	49 299	4603	44 696	3999	396	413
Молекулярная масса	11,05	12,50	28,88	10,81	10,81	18,02	18,86
Композиция (кгмоль/ч)							
Вода	33,5	1144,0	1109,6	34,5	3,1	396,0	389,2
Водород	38 450,3	30 873,8	10,6	30 863,5	2761,3	-	-
Монооксид углерода	5041,2	2911,6	6,6	2905,1	259,9	-	0,0
Диоксид углерода	6597,0	5490,9	137,4	5353,5	479,0	-	1,3
Азот	479,0	478,9	0,7	478,2	42,8	-	-
Аргон	191,9	191,9	0,3	191,6	17,1	-	-
Метан	4632,3	4632,2	23,1	4609,1	412,4	-	0,1
Метанол	337,6	3564,7	3310,7	253,9	22,7	-	22,6
Кислород	-	-	-	-	-	-	-
Легкие	7,1	8,4	1,9	6,5	0,6	-	-

Тяжелые	-	2,3	2,3	-	-	-	-
---------	---	-----	-----	---	---	---	---

Номер потока	146	150
Температура (°C)	52	53
Давление (бар абс.)	76,3	73,8
Массовый расход (тонн/ч)	42,6	20,8
Молярный расход (кгмоль/ч)	3982	1176
Молекулярная масса	10,69	17,65
Композиция (кгмоль/ч)		
Вода	9,9	0,9
Водород	2761,3	414,2
Монооксид углерода	259,9	201,8
Диоксид углерода	477,7	163,5
Азот	42,8	35,0
Аргон	17,1	11,2
Метан	412,2	348,5
Метанол	-	0,1
Кислород	-	-
Легкие	0,6	0,6
Тяжелые	-	-

Сравнение примеров приведено ниже.

Пример	Выход метанола (кмоль/ч)
1	6426
2 сравнительный	6370
3	6412

5

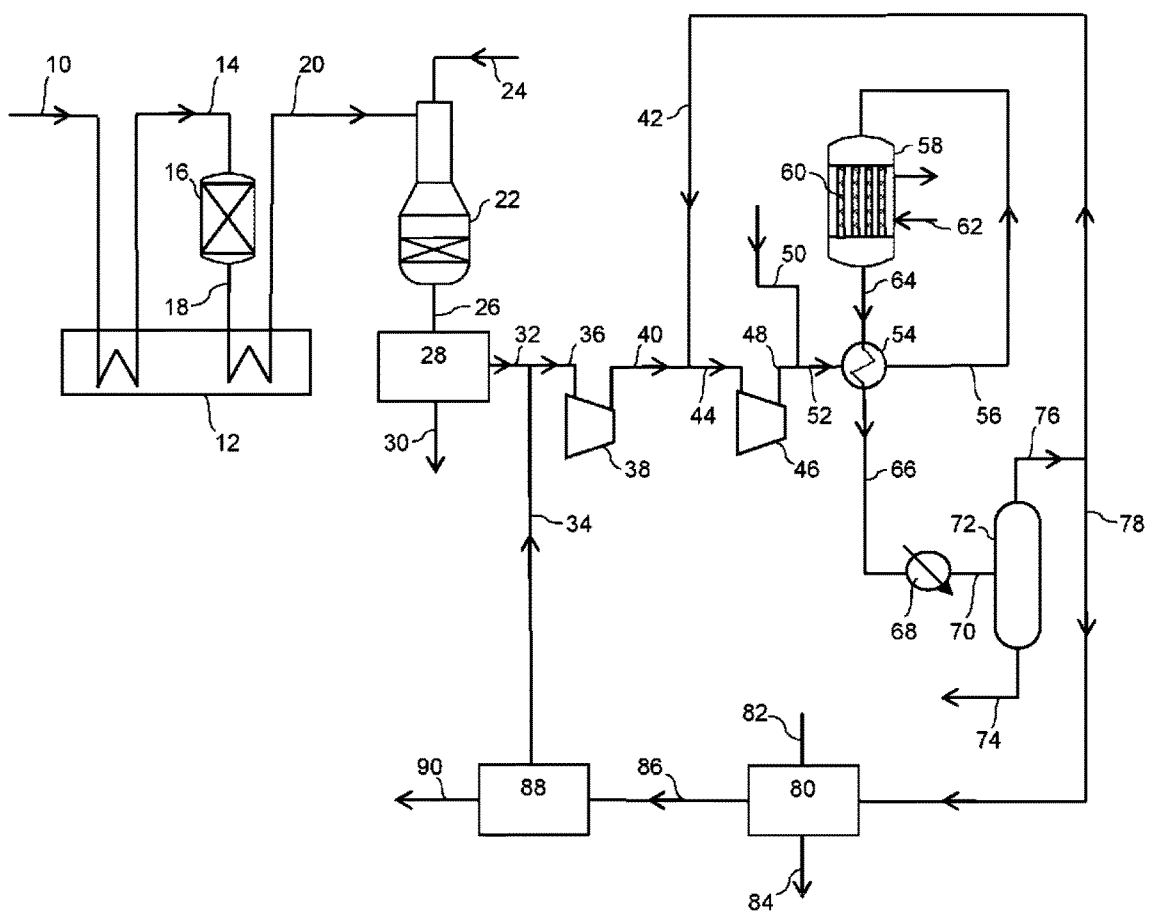
В примерах общий выход метанола состоит из содержания метанола в потоке метанола-сырца, плюс метанол, извлеченный из установки промывки продувочного газа в потоке промывки продувочного газа. Оба примера 1 и 3 превосходят сравнительную конфигурацию в примере 2.

## Формула изобретения

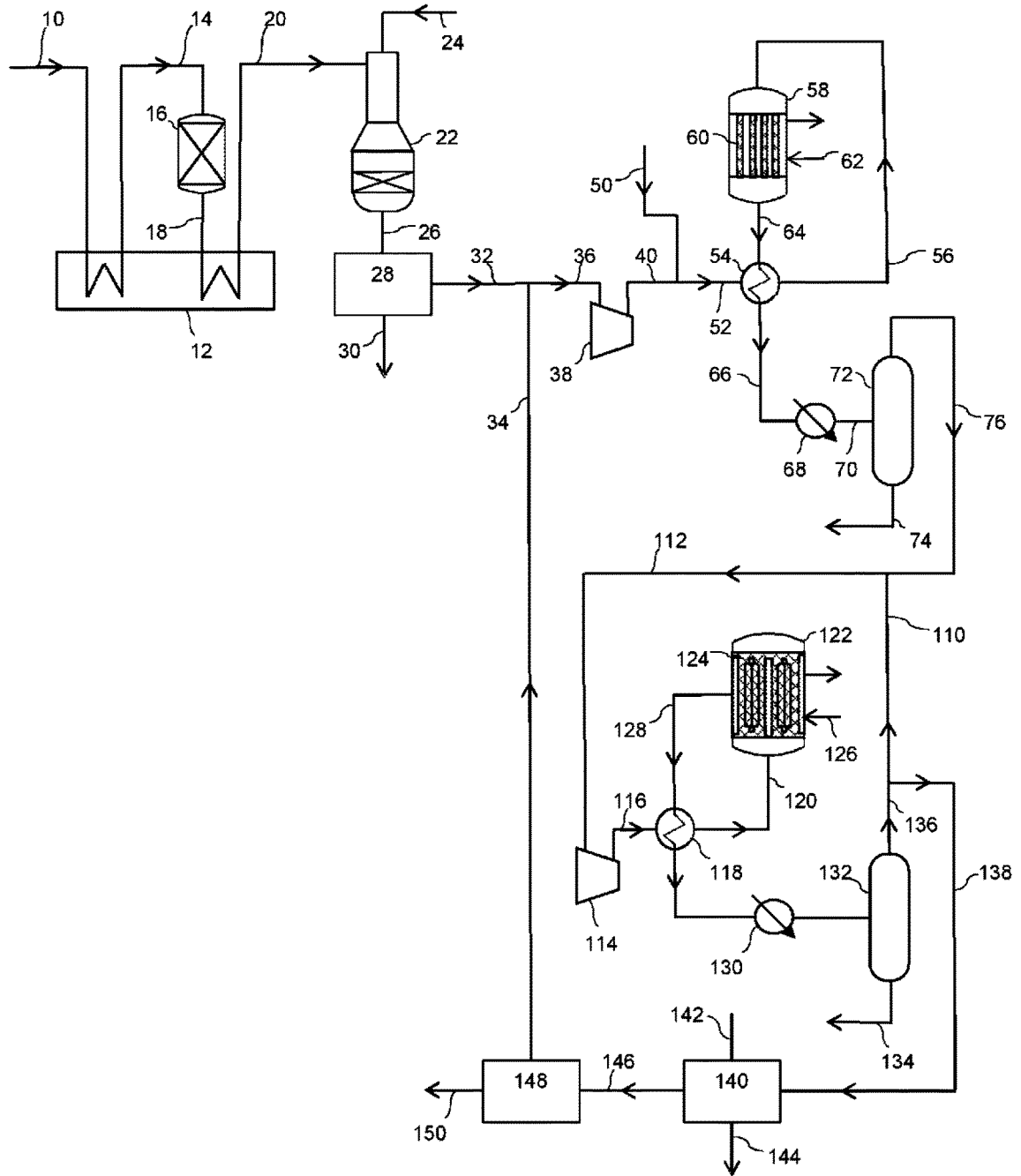
1. Способ синтеза метанола, включающий в себя следующие этапы: (i) подача углеводородного сырья в установку производства синтез-газа с образованием синтез-газа, содержащего водород, монооксид углерода, диоксид углерода и пар; (ii) охлаждение синтез-газа на одной или более стадиях теплообмена и извлечение технологического конденсата из охлажденного синтез-газа с образованием подпиточного газа, имеющего стехиометрическое значение R в диапазоне от 1,70 до 1,94; (iii) подача подаваемого газа, содержащего подпиточный газ, в установку синтеза метанола, содержащую один или более реакторов синтеза метанола, содержащих медный катализатор синтеза метанола; и (iv) извлечение продувочного газа и сырого метанольного продукта из установки синтеза метанола, причем обогащенный водородом газ извлекают из продувочного газа и объединяют с подпиточным газом, а поток воды или пара добавляют к подаваемому газу в установке синтеза метанола.
2. Способ по п. 1, в котором установка производства синтез-газа содержит установку частичного окисления, имеющую одну или более каталитических или некаталитических емкостей частичного окисления, или установку газификации, содержащую один или более газификаторов, или установку риформинга, содержащую одну или более каталитических установок парового риформинга.
3. Способ по п. 1 или п. 2, в котором установка производства синтез-газа содержит установку автотермического риформинга.
4. Способ по любому из пп. 1–3, в котором установка производства синтез-газа содержит установку адиабатического предриформинга и установку автотермического риформинга, соединенные последовательно.
5. Способ по любому из пп. 1–4, в котором углеводородное сырье содержит природный газ.
6. Способ по п. 4 или п. 5, в котором углеводородное сырье предварительно подвергают риформингу в установке адиабатического предриформинга выше по потоку от установки автотермического риформинга с паром при соотношении пара и углерода в диапазоне от 0,3 до 3, предпочтительно  $\leq 1,5 : 1$ , более предпочтительно в диапазоне от 0,3 до 0,9 : 1.
7. Способ по любому из пп. 1–6, в котором синтез-газ содержит от 2,5 до 7 об.% диоксида углерода в пересчете на влажное вещество, предпочтительно от 3 до 5 об.% диоксида углерода в пересчете на влажное вещество.

8. Способ по любому из пп. 1–7, в котором подаваемый газ имеет стехиометрическое значение  $R$ , которое выше, чем у подпиточного газа
9. Способ по любому из пп. 1–8, в котором количество воды или пара, добавляемых к подаваемому газу, направляемому в установку синтеза метанола, находится в диапазоне от 0,1 до 6 моль % подпиточного газа.
10. Способ по любому из пп. 1–9, в котором по меньшей мере часть воды, добавляемой к подаваемому газу, извлекают на этапе промывки продувочного газа.
11. Способ по любому из пп. 1–10, в котором установка синтеза метанола содержит один, два или более реакторов синтеза метанола, причем каждый из них содержит слой катализатора синтеза метанола.
12. Способ по любому из пп. 1–11, в котором непрореагировавшую газовую смесь, отделенную от газопродуктовой смеси, извлеченной из одного реактора синтеза метанола, возвращают в тот же или другой реактор синтеза метанола.
13. Способ по любому из пп. 1–12, в котором установка синтеза метанола содержит первый реактор синтеза метанола и второй реактор синтеза метанола, соединенные последовательно, причем первый реактор синтеза метанола работает по прямоточному принципу, а газ, подаваемый во второй реактор синтеза метанола, состоит из потока всего непрореагировавшего газа, извлеченного из первого реактора синтеза метанола, и потока рециклового газа, извлеченного из второго реактора синтеза метанола.
14. Способ по любому из пп. 1–12, в котором установка синтеза метанола содержит первый реактор синтеза метанола и второй реактор синтеза метанола, соединенные последовательно, причем часть потока непрореагировавшего газа, извлеченного из первого реактора синтеза метанола, рециркулируют в первый реактор синтеза метанола, а часть потока непрореагировавшего газа, извлеченного из второго реактора синтеза метанола, рециркулируют во второй реактор синтеза метанола.
15. Способ по любому из пп. 1–12, в котором установка синтеза метанола содержит первый реактор синтеза метанола и второй реактор синтеза метанола, соединенные последовательно, причем часть потока непрореагировавшего газа, извлеченного из второго реактора синтеза метанола, рециркулируют в первый реактор синтеза метанола.

16. Способ по любому из пп. 13–15, в котором первый реактор синтеза метанола представляет собой конвертер с осевым восходящим потоком пара, а второй реактор синтеза метанола представляет собой конвертер с осевым восходящим потоком пара, конвертер с радиальным восходящим потоком пара, конвертер с газовым охлаждением или конвертер с трубчатым охлаждением.
17. Способ по любому из пп. 1–16, в котором медный катализатор синтеза метанола содержит медь, оксид цинка и оксид алюминия.
18. Способ по любому из пп. 1–17, в котором обогащенный углеродом отходящий газ, полученный посредством отделения обогащенного водородом газа от продувочного газа, используют в качестве топлива в пламенном нагревателе для нагрева одного или более потоков подачи в установку производства синтез-газа или выводят в отдельный процесс.
19. Способ по любому из пп. 12–17, в котором включена установка для удаления  $\text{CO}_2$  для извлечения диоксида углерода из непрореагировавшего газа и вывода для применения в отдельном процессе, или очистки и секвестрирования, или применения для повышения нефтеотдачи.
20. Способ по любому из пп. 1–19, в котором поток диоксида углерода извлекают из метанола-сырца и используют во внешнем процессе химического синтеза, или для повышения нефтеотдачи, или секвестрирования в установке сбора и хранения углерода.
21. Способ по любому из пп. 1–20, в котором метанол-сырец подвергают одному или более этапам отгонки с получением очищенного метанольного продукта.

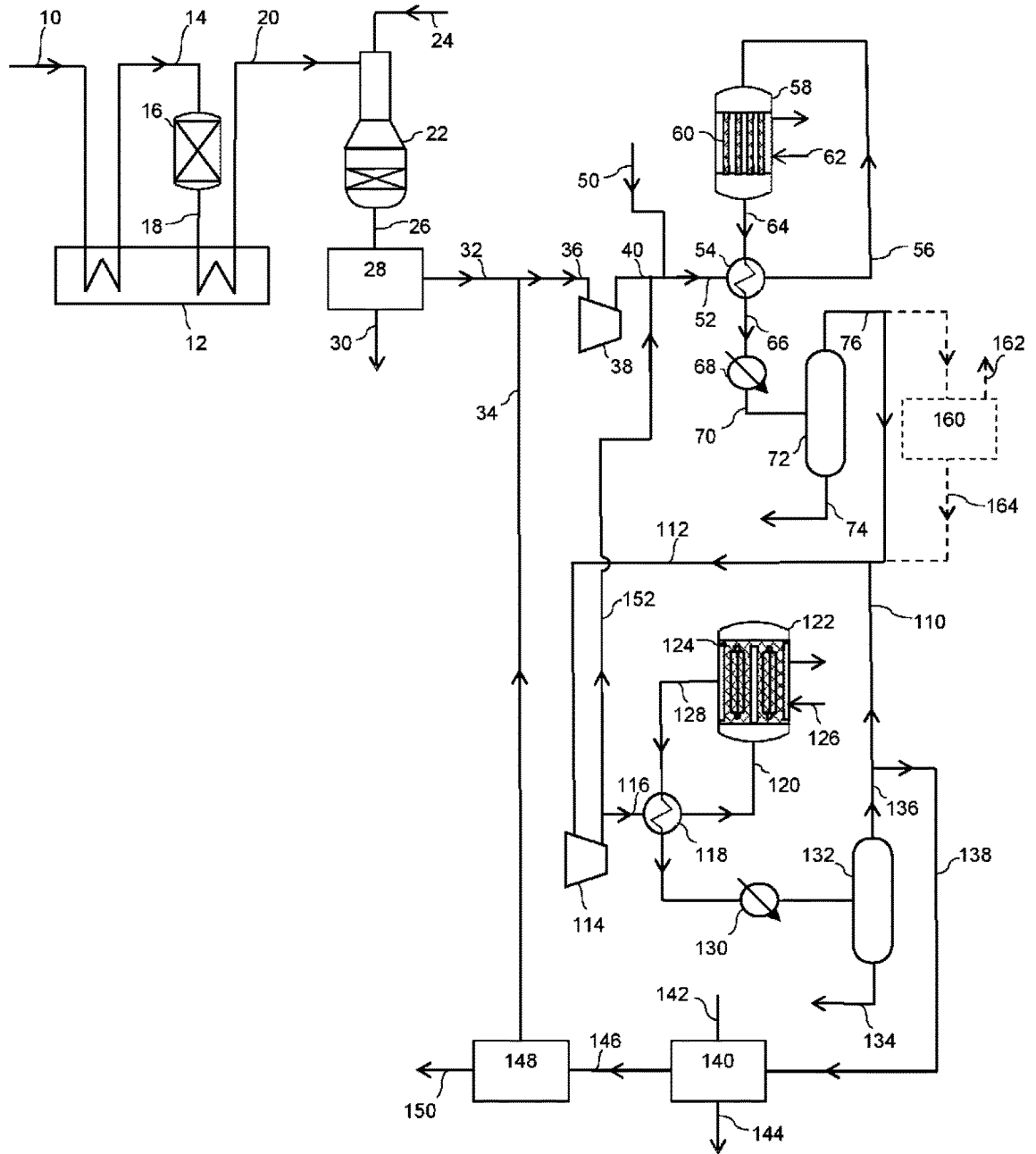


Фиг. 1

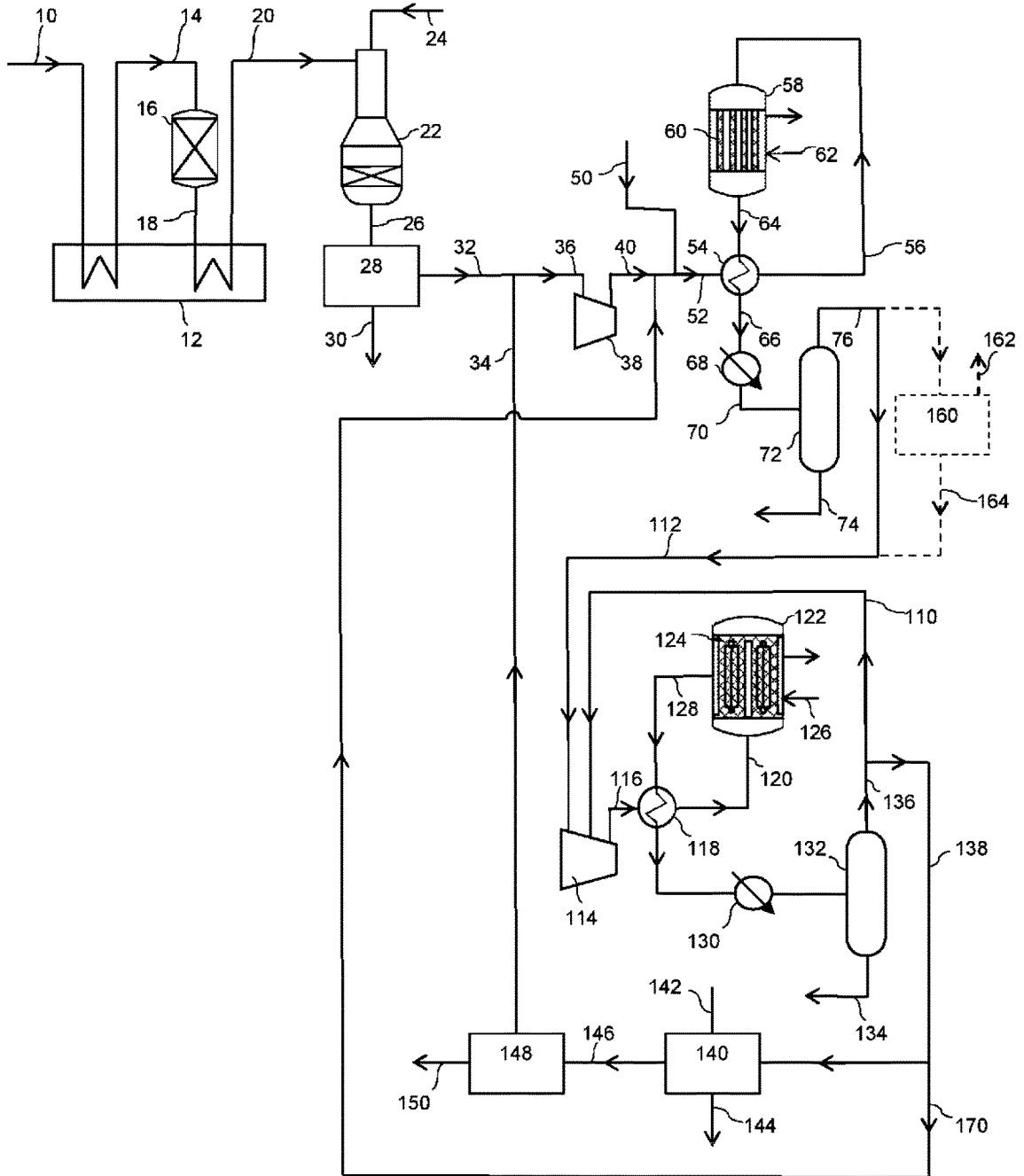


Фиг. 2





Фиг. 3



Фиг. 4