



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 118650

(13) C2

(51) МПК

C07C 31/04 (2006.01)

C07C 29/151 (2006.01)

C10L 3/08 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

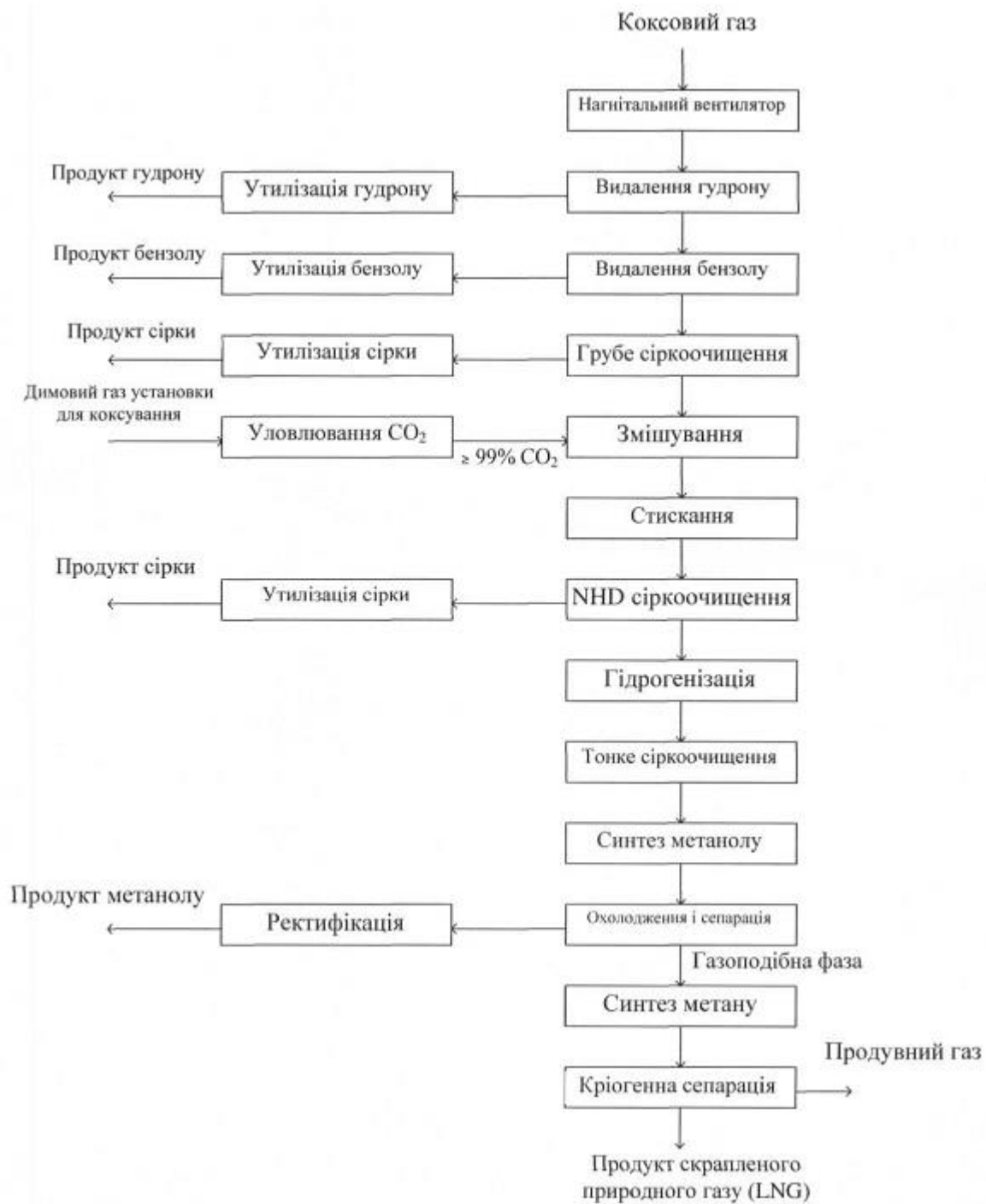
(21) Номер заявки:	а 2014 06869	(72) Винахідник(и):	Вей Шисінь (CN), Чу Чжен (CN), Чжу Дунхун (CN), Ши Сяньгуй (CN)
(22) Дата подання заявки:	18.06.2014	(73) Власник(и):	ЧАЙНА ПЕТРОЛЕУМ ЕНД КЕМІКАЛ КОРПОРЕЙШН, № 22 Chaoyangmen North Street, Chaoyang District, Beijing, 100728, China (CN), РІСЕРЧ ІНСТІТУТ ОФ НАНЬЦЗИН КЕМІКАЛ ІНДАСТРІ ГРУП, №699 Geguan Road, Luhe District, Nanjing, Jiangsu Province, 210048, China (CN)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	25.02.2019	(74) Представник:	Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр. №115
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	201310240935.2	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	CN 101284761 A UA a201110703 EP 2 657 215 A CN 1373113 A CN 101597527 A US 3 993 457 A CN 102585951 A
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	18.06.2013		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	CN		
(41) Публікація відомостей про заявку:	25.12.2014, Бюл.№ 24		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	25.02.2019, Бюл.№ 4		

(54) СПОСІБ СПІЛЬНОГО ВИРОБНИЦТВА МЕТАНОЛУ І СИНТЕЗОВАНОГО ПРИРОДНОГО ГАЗУ З КОКСОВОГО ГАЗУ ТА УСТАНОВКА ДЛЯ ЗДІЙСНЕННЯ ЦЬОГО СПОСОБУ

(57) Реферат:

Даний винахід забезпечує спосіб спільного виробництва метанолу і синтезованого природного газу з коксового газу та установку для здійснення зазначеного способу, причому зазначений спосіб включає в себе стадії: попередньої обробки принаймні одного коксового газу; додавання принаймні одного вуглецевмісного газу до попередньо обробленого коксового газу для корегування співвідношення водню/вуглецю, стискання і сіркоочищення отриманої газової суміші з подальшим проведенням реакції синтезу метанолу, сепарації отриманого продукту реакції синтезу метанолу в потік з високим вмістом метанолу і потік з низьким вмістом метанолу, застосування до потоку з низьким вмістом метанолу реакції синтезу метану в двох або трьох реакторах синтезу метану, з'єднаних послідовно, і сепарації води від отриманого продукту реакції синтезу метану для отримання синтезованого природного газу.

UA 118650 C2



Даний винахід стосується способу спільного виробництва метанолу та синтезованого газу з коксового газу та установки для здійснення цього способу.

Коксовий газ є побічним продуктом у процесі коксування, і в основному складається (за об'ємом або за молярною часткою) з водню (55-60 %) і метану (23-27 %). Крім того, він містить невелику кількість CO (5-8 %), насиченого C₂ або вищих вуглеводнів (2-4 %), CO₂ (1,5-3 %), O₂ (0,3-0,8 %) та N₂ (3-7 %). Коксовий газ може використовуватися як паливний газ, а також може використовуватися як неочищений (прямий) газ у хіміко-технологічних процесах на виробництві.

Коксовий газ може використовуватися як неочищений газ для виробництва метанолу. Як правило, спосіб отримання метанолу з коксового газу включає в себе попередню обробку коксового газу, наприклад видалення бензолу, нафталіну і аміаку; стиснення; глибоке очищення, наприклад глибоке сіркоочищення і видалення хлориду; конверсію на основі часткового каталітичного окислення з використанням чистого кисню, в якій метан у коксовому газі конвертується у CO і H₂; і синтез метанолу. Конверсія на основі часткового каталітичного окислення з використанням чистого кисню потребує обладнання системи сепарації повітря, а синтез метанолу - системи стиснення і рециркуляції.

Коксовий газ може також використовуватися як неочищений газ для виробництва природного газу. Дослідження виробництва природного газу з коксового газу привернуло до себе значну увагу в останні роки, і в основному зосереджується на способі, в якому коксовий газ використовується як сировина, і піддається попередній обробці для видалення чистих фракцій, таких як гудрон, нафталін і бензол, піддається стисненню, глибокому сіркоочищенню і реакції синтезу метану, а потім отриманий продукт піддається сепарації шляхом адсорбції для виробництва природного газу згідно з національними вимогами щодо транспортування трубопроводами (наприклад, CN101391935 A або CN200810046428.4), або піддається криогенній сепарації для скраплення вуглеводнів в ньому для отримання скрапленого природного газу (наприклад, CN101280235A або CN200810055168.7).

Нещодавно спосіб спільного виробництва зрідженого природного газу та метанолу з коксового газу привернув до себе увагу деяких дослідників.

Наприклад, CN101575540A (CN200910085800.7) пропонує спосіб спільного виробництва зрідженого природного газу та метанолу, який включає в себе стадії сепарації H₂ і CO₂ послідовно від очищеного коксового газу, що відповідає визначеним критеріям, шляхом адсорбції зі змінним тиском; криогенної сепарації залишкового газу для отримання скрапленого природного газу та газу із високим вмістом оксиду вуглецю (CO), змішування H₂, CO₂ і CO, та застосування до отриманої суміші реакції синтезу метанолу для отримання метанолу. Тим не менш, цей спосіб потребує значної адсорбції зі змінним тиском для сепарації газів, а масштаб установки є значною мірою обмеженим.

CN102585951A (CN201210057987.1) пропонує новий спосіб для спільного виробництва зрідженого синтезованого природного газу, чистого водню і метанолу з коксового газу. У цьому способі, коксовий газ очищають, стискають і подають у колону синтезу метанолу, щоб синтезувати метанол. Після сепарації сирого метанолу, частина отриманого реакційного газу стискається рециркуляційним компресором і рециркулюється у колону синтезу метанолу, а інша частина направляється в реактор-метанатор для проведення реакції синтезу метану. Отриманий реакційний продукт піддають адсорбції зі змінним тиском для сепарації водню, а потім низькотемпературному скрапленню для отримання зрідженого природного газу. Цей спосіб є відносно складним. Синтез метанолу потребує системи стиснення і рециркуляції, отже, інвестиції є досить значними, а споживання енергії є досить високим. Велику кількість продукту водню також складно реалізувати для споживання ринком.

Задачею цього винаходу є забезпечення способу спільного виробництва метанолу і синтезованого газу з коксового газу. Іншою задачею даного винаходу є забезпечення установки для спільного виробництва метанолу і синтезованого природного газу, при цьому дана установка використовується в комбінації з установкою для коксування. Зазначений спосіб та установка можуть експлуатуватися із незначними капіталовкладеннями і експлуатаційними витратами, та можуть забезпечувати максимальний коефіцієнт використання ресурсів.

В одному аспекті даного винаходу, цей винахід забезпечує наступні технічні рішення:

Спосіб спільного виробництва метанолу і синтезованого природного газу з коксового газу, в якому зазначений спосіб включає в себе стадії:

(1) попередньої обробки принаймні одного коксового газу;

(2) додавання принаймні одного вуглецевмісного газу до попередньо обробленого коксового газу для корегування співвідношення водню/вуглецю;

(3) стискання і сіркоочищення отриманої газової суміші з подальшим проведенням реакції синтезу метанолу;

(4) сепарації отриманого продукту реакції синтезу метанолу в потік з високим вмістом метанолу і потік з низьким вмістом метанолу;

(5) застосування до потоку з низьким вмістом метанолу реакції синтезу метану в двох або трьох реакторах синтезу метану, з'єднаних послідовно; і

5 (6) сепарації води від отриманого продукту реакції синтезу метану для отримання синтезованого природного газу.

Спосіб за будь-яким з попередніх рішень, який відрізняється тим, що зазначена попередня обробка включає в себе видалення одного або більше з гудрону, нафталіну, бензолу та аміаку з коксового газу.

10 Спосіб за будь-яким з попередніх рішень, який відрізняється тим, що зазначений вуглецевмісний газ являє собою один або обидва з CO і CO₂.

Спосіб за будь-яким з попередніх рішень, який відрізняється тим, що зазначений вуглецевмісний газ являє собою CO₂, уловлений принаймні з одного димового газу, який випускає принаймні одна установка для коксування.

15 Спосіб за будь-яким з попередніх рішень, який відрізняється тим, що зазначений вуглецевмісний газ додають у такій кількості, щоб отримана газова суміш мала співвідношення водню/вуглецю 2,2-2,7, переважно 2,4-2,6, більш переважно 2,45-2,5, наприклад 2,46-2,5, де зазначене співвідношення водню/вуглецю являє собою $(nH_2 - nCO_2)/(nCO + nCO_2)$, nH_2 , nCO_2 і nCO являють собою моля H₂, CO₂ і CO відповідно.

20 Спосіб за будь-яким з попередніх рішень, який відрізняється тим, що на стадії (3), отримана газова суміш стискається до 1,0-9,0 МПа.

Спосіб за будь-яким з попередніх рішень, який відрізняється тим, що на стадії (3), отриману газову суміш очищують від сірки до такого рівня, що загальний вміст сірки у газовій суміші становить 0,1 пропроміль або менше на моль.

25 Спосіб за будь-яким з попередніх рішень, який відрізняється тим, що потік з низьким вмістом метанолу має співвідношення водню/вуглецю 2,55-3,05.

Спосіб за будь-яким з попередніх рішень, який відрізняється тим, що потік з низьким вмістом метанолу піддають водному промиванню перед його спрямуванням до двох або трьох реакторів синтезу метану, з'єднаних послідовно, і промитий водою потік спрямовується у реактор синтезу метану для проведення реакції синтезу метану.

30 Спосіб за будь-яким з попередніх рішень, який відрізняється тим, що реакція синтезу метанолу являє собою одноразову реакцію і жодна конверсія метану не проводиться перед реакцією синтезу метанолу.

35 Спосіб за будь-яким з попередніх рішень, який відрізняється тим, що перший реактор синтезу метану має адіабатичний нагрів не більше 440 °C.

Спосіб за будь-яким з попередніх рішень, який відрізняється тим, що використовуються три адіабатичних реактори синтезу метану, з'єднані послідовно; де перший реактор синтезу метану функціонує в широкому діапазоні температур, і має температуру на вході 250-350 °C і температуру на виході 500-680 °C, а другий і третій реактори синтезу метану функціонують при температурах, нижчих, ніж робоча температура першого реактора синтезу метану.

40 Спосіб за будь-яким з попередніх рішень, який відрізняється тим, що синтезований природний газ піддають криогенній сепарації для отримання скрапленого природного газу.

Спосіб за будь-яким з попередніх рішень, який відрізняється тим, що принаймні один каталізатор синтезу метанолу низького або середнього тиску (на основі міді (Cu)) використовується у реакції синтезу метанолу, і принаймні один каталізатор синтезу метану з широким температурним діапазоном (на основі нікелю (Ni)) використовується у реакції синтезу метану.

Спосіб за будь-яким з попередніх рішень, який відрізняється тим, що реакцію синтезу метанолу проводять у реакторі з нерухомим шаром каталізатора, який може бути гартівного типу, ізотермічного трубчастого типу або адіабатичного типу, з набивкою з принаймні одного каталізатора синтезу метанолу на основі міді, і який функціонує за таких умов: температура на вході становить 200-240 °C, переважно 200-230 °C, більш переважно 200-220 °C, тиск реакції становить 1,5-9,0 МПа, переважно 3,0-8,0 МПа, більш переважно 4,0-8,0 МПа, і об'ємна швидкість становить 2000-12000 г⁻¹, переважно 4000-10000 г⁻¹, більш переважно 5000-8000 г⁻¹.

55 Спосіб за будь-яким з попередніх рішень, який відрізняється тим, що у разі використання двох реакторів синтезу метану:

як перший реактор синтезу метану використовується реактор з нерухомим шаром; при цьому реактор з нерухомим шаром може бути типу з осьовим напрямком потоку, типу з радіальним напрямком потоку або типу з радіально-осьовим напрямком потоку, з набивкою з принаймні одного каталізатора синтезу метану на основі нікелю, і який функціонує за таких

60

умов: температура на вході становить 250-350 °С, переважно 260-330 °С, більш переважно 260-320 °С, тиск становить 1,0-8,5 МПа, переважно 2,5-7,5 МПа, більш переважно 3,5-7,5 МПа, і об'ємна швидкість становить 2000-15000 г⁻¹, переважно 5000-13000 г⁻¹, більш переважно 8000-12000 г⁻¹; і

5 як другий реактор синтезу метану використовується реактор з нерухомим шаром; при цьому реактор з нерухомим шаром може бути типу з осьовим напрямком потоку, типу з радіальним напрямком потоку або типу з радіально-осьовим напрямком потоку, з набивкою з принаймні одного каталізатора синтезу метану на основі нікелю, і який функціонує за таких умов: температура на вході становить 250-350 °С, переважно 250-330 °С, більш переважно 250-310 °С, тиск становить 0,8-8,3 МПа, переважно 2,3-7,3 МПа, більш переважно 3,3-7,3 МПа, і об'ємна швидкість становить 2000-10000 г⁻¹, переважно 3000-10000 г⁻¹, більш переважно 5000-8000 г⁻¹.

Спосіб за будь-яким з попередніх рішень, який відрізняється тим, що у разі використання трьох реакторів синтезу метану:

15 як перший реактор синтезу метану використовується реактор з нерухомим шаром; при цьому реактор з нерухомим шаром може бути типу з осьовим напрямком потоку, типу з радіальним напрямком потоку або типу з радіально-осьовим напрямком потоку, з набивкою з принаймні одного каталізатора синтезу метану на основі нікелю, і який функціонує за таких умов: температура на вході становить 250-350 °С, переважно 260-330 °С, більш переважно 260-320 °С, тиск становить 1,0-8,5 МПа, переважно 2,5-7,5 МПа, більш переважно 3,5-7,5 МПа, і об'ємна швидкість становить 2000-15000 г⁻¹, переважно 5000-13000 г⁻¹, більш переважно 8000-12000 г⁻¹;

20 як другий реактор синтезу метану використовується реактор з нерухомим шаром; при цьому реактор з нерухомим шаром може бути типу з осьовим напрямком потоку, типу з радіальним напрямком потоку або типу з радіально-осьовим напрямком потоку, з набивкою з принаймні одного каталізатора синтезу метану на основі нікелю, і який функціонує за таких умов: температура на вході становить 250-350 °С, переважно 250-330 °С, більш переважно 250-310 °С, тиск становить 0,8-8,3 МПа, переважно 2,3-7,3 МПа, більш переважно 3,3-7,3 МПа, і об'ємна швидкість становить 2000-10000 г⁻¹, переважно 4000-10000 г⁻¹, більш переважно 5000-9000 г⁻¹; і

30 як третій реактор синтезу метану використовується реактор з нерухомим шаром; при цьому реактор з нерухомим шаром може бути типу з осьовим напрямком потоку, типу з радіальним напрямком потоку або типу з радіально-осьовим напрямком потоку, з набивкою з принаймні одного каталізатора синтезу метану на основі нікелю, і який функціонує за таких умов: температура на вході становить 250-350 °С, переважно 250-320 °С, більш переважно 250-300 °С, тиск становить 0,7-8,2 МПа, переважно 2,2-7,2 МПа, більш переважно 3,2-7,2 МПа, і об'ємна швидкість становить 2000-10000 г⁻¹, переважно 4000-10000 г⁻¹, більш переважно 6000-9000 г⁻¹.

40 Спосіб за будь-яким з попередніх рішень, який відрізняється тим, що другий реактор синтезу метану функціонує при температурі, нижчій, ніж робоча температура першого реактора синтезу метану.

Спосіб за будь-яким з попередніх рішень, який відрізняється тим, що третій реактор синтезу метану функціонує при температурі, нижчій, ніж робоча температура другого реактора синтезу метану.

45 В іншому аспекті даного винаходу, цей винахід пропонує наступні технічні рішення:

Установка для спільного виробництва метанолу і синтезованого природного газу, причому установка використовується в комбінації з принаймні однією установкою для коксування, де зазначена установка включає в себе:

- 50 (1) принаймні один блок попередньої обробки коксового газу,
- (2) принаймні один блок уловлювання CO₂,
- (3) принаймні один компресорний блок і блок сіркоочищення,
- (4) принаймні один блок синтезу метанолу,
- (5) принаймні один блок синтезу метану, і
- (6) необов'язково принаймні один блок кріогенної сепарації;

55 принаймні один впускний отвір зазначеного блока попередньої обробки коксового газу з'єднаний (прямо чи опосередковано) з принаймні одним випускним отвором коксового газу зазначеної установки для коксування;

60 принаймні один впускний отвір зазначеного блока уловлювання CO₂ з'єднаний (прямо чи опосередковано) з принаймні одним випускним отвором димового газу зазначеної установки для коксування;

принаймні один випускний отвір зазначеного блока уловлювання CO₂ і принаймні один випускний отвір зазначеного блока попередньої обробки коксового газу з'єднані через принаймні один змішувальний пристрій (наприклад, змішувач та/або триходову трубу) (прямо чи опосередковано) з принаймні одним впускним отвором зазначеного компресорного блока і

5 блока сіркоочищення;

принаймні один випускний отвір зазначеного компресорного блока і блока сіркоочищення з'єднаний (прямо чи опосередковано) з принаймні одним впускним отвором зазначеного блока синтезу метанолу;

10 принаймні один випускний отвір зазначеного блока синтезу метанолу з'єднаний через принаймні один пристрій очищення (наприклад, колонку для промивання водою) (прямо чи опосередковано) з принаймні одним впускним отвором зазначеного блока синтезу метану; і

принаймні один випускний отвір зазначеного блока синтезу метану необов'язково з'єднаний (прямо чи опосередковано) з принаймні одним впускним отвором зазначеного блока кріогенної сепарації.

15 Установа за будь-яким з попередніх рішень, в якій зазначений блок уловлювання CO₂ вибирають з групи, що складається з принаймні одного блока уловлювання CO₂ на основі хімічної абсорбції, принаймні одного блока уловлювання CO₂ на основі фізичної адсорбції (адсорбції зі змінною температурою або адсорбції зі змінним тиском), принаймні одного блока уловлювання CO₂ на основі мембранної сепарації та їх комбінації.

20 Установа за будь-яким з попередніх рішень, в якій зазначений блок попередньої обробки коксового газу містить принаймні один пристрій для видалення гудрону, принаймні один пристрій для видалення нафталіну, принаймні один пристрій для видалення бензолу і принаймні один пристрій для видалення аміаку.

25 Установа за будь-яким з попередніх рішень, в якій зазначений компресорний блок і блок сіркоочищення містить принаймні один компресорний пристрій і принаймні один пристрій NHD-сіркоочищення (на основі диметилового ефіру поліетиленгліколю), принаймні один пристрій сіркоочищення на основі гідрогенізації органічної сірки, принаймні один пристрій тонкого сіркоочищення (наприклад, на основі ZnO).

30 Установа за будь-яким з попередніх рішень, в якій зазначений блок синтезу метанолу містить принаймні один реактор синтезу метанолу і принаймні один пристрій сепарації метанолу.

Установа за будь-яким з попередніх рішень, в якій зазначений реактор синтезу метанолу має вигляд реактора з нерухомим шаром, який може бути гартівного типу, ізотермічного трубчастого типу або адіабатичного типу.

35 Установа за будь-яким з попередніх рішень, в якій зазначений реактор синтезу метанолу має набивку з принаймні одного каталізатора синтезу метанолу на основі міді.

Установа за будь-яким з попередніх рішень, в якій зазначений пристрій для сепарації метанолу включає в себе принаймні один газорідний пристрій для сепарації та/або принаймні одну ректифікаційну колонку.

40 Установа за будь-яким з попередніх рішень, в якій зазначений реактор синтезу метанолу є принаймні одним прямоточним реактором.

Установа за будь-яким з попередніх рішень, в якій зазначена установка не містить жодного пристрою парової конверсії метану.

45 Установа за будь-яким з попередніх рішень, в якій зазначений блок синтезу метану містить два або три реактори синтезу метану, з'єднані послідовно, і принаймні один пристрій сепарації метану.

Установа за будь-яким з попередніх рішень, в якій зазначені реактори синтезу метану мають вигляд реактора з нерухомим шаром, який може бути типу з осьовим напрямком потоку, типу з радіальним напрямком потоку або типу з радіально-осьовим напрямком потоку.

50 Установа за будь-яким з попередніх рішень, в якій зазначені реактори синтезу метану є ідентичними або відмінними.

Установа за будь-яким з попередніх рішень, в якій зазначені реактори синтезу метану мають набивку з принаймні одного каталізатора синтезу метану на основі нікелю.

Креслення демонструє технологічну схему згідно з даним винаходом.

55 Коксовий газ є газом із високим вмістом водню, і навіть може мати співвідношення водню/вуглецю 5-8. У цьому винаході, співвідношення водню/вуглецю відноситься до (nH₂-nCO₂)/(nCO+nCO₂), де nH₂, nCO₂ і nCO являють собою молі H₂, CO₂ і CO відповідно. Для коксового газу, існує проблема надмірного водню, незалежно від того, чи це стосується виробництва метанолу, чи виробництва синтезованого природного газу.

У способі коксування, 45-50 % за об'ємом від загального коксового газу рециркулюють в установку для коксування і використовують як паливний газ для опалення. Після спалювання коксового газу, виділяється димовий газ, який містить велику кількість CO_2 ; він не лише забруднює навколишнє середовище, але також спричиняє втрату вуглецевих ресурсів.

Шляхом поглиблених досліджень, автори цього винаходу запропонували новий спосіб і установку для спільного виробництва метанолу та синтезованого природного газу з коксового газу. Щоб максимізувати використання елемента водню в коксовому газі і елемента вуглецю у димовому газі, згідно з даним винаходом, CO_2 уловлюється з димового газу від установки для коксування за допомогою хімічної абсорбції, фізичної адсорбції (адсорбції зі змінною температурою або адсорбції зі змінним тиском) та/або мембранної сепарації, і уловлений CO_2 додається до коксового газу корегування співвідношення водню/вуглецю, і, таким чином, досягається ціль підвищення продуктивності виробництва метанолу та синтезованого природного газу.

Реакція синтезу метанолу має низький ступінь одноразової конверсії. Таким чином, установка для синтезу метанолу, як правило, повинна мати компресорний пристрій та пристрій для рециркуляції для підвищення ступеня конверсії. Реакція синтезу метану виробляє велику кількість тепла. Без відповідного контролю, температура реакційного газу при синтезі метану зростає до 900°C або вище, що є вищим, ніж максимальна температура, яку може витримати каталізатор синтезу метану. Тому, якщо вихідний газ синтезу метану має занадто високий вміст CO_x , необхідно підвищити об'ємну швидкість реакції синтезу метану (зменшення часу перебування в шарі каталізатора) і стискати та рециркулювати частину продукту реакції, або необхідно додати певну кількість інертного газу для розбавлення. Це призводить до необхідності забезпечення компресорного пристрою і пристрою для рециркуляції, та збільшення вартості обладнання і експлуатаційних витрат.

Спосіб і установка згідно з даним винаходом не потребують ні дорогого пристрою, такого як пристрою сепарації повітря і конвертора часткового каталітичного окислення з використанням чистого кисню, ні компресорного пристрою і пристрою рециркуляції для підвищення конверсії і забезпечення нормальної робочої температури каталізатора, такого як компресорна система і система рециркуляції для синтезу метанолу і компресорна система і система рециркуляції для синтезу метану. Відповідно, даний винахід може помітно знизити інвестиційну вартість установки, а також вартість експлуатації.

Згідно з даним винаходом, очищений коксовий газ з додаванням вуглецю може безпосередньо використовуватися у серійному виробництві метанолу і синтезованого природного газу, в якому синтез метанолу являє собою одноразову реакцію. У реакції синтезу метанолу, частина CO_x (CO і CO_2) споживається, так що вміст CO_x у газі стає менше 13 %. Вихідний газ синтезу метану може бути безпосередньо спрямований у перший реактор синтезу метану без розбавлення, а найвища температура у шарі каталізатора в реакторі синтезу метану може контролюватися на рівні нижче 700°C . Якщо блок синтезу метанолу не передбачено перед блоком синтезу метану, вихідний газ синтезу метану містить занадто багато CO_x . Якщо він безпосередньо спрямовується у реактор синтезу метану, то він спричинить зростання температури шару каталізатора до рівня вище ніж 900°C , що є вищим, ніж максимальна температура, яку може витримати каталізатор синтезу метану. У такому випадку, для контролю температури реакції, газ, який має нижчий вміст CO_x , буде обов'язково використовуватися для розбавлення вихідного газу синтезу метану, внаслідок чого виникає потреба додаткового забезпечення компресорної системи і системи рециркуляції (систем), яка стискає газ, який надходить від вихідного отвору першого або другого реактора синтезу метану, і рециркулює його, щоб розбавити вихідний газ, який подається у перший реактор синтезу метану. Даний винахід використовує недолік реакції синтезу метанолу і недолік реакції синтезу метану для доповнення одне одного, і перетворює недолік у перевагу шляхом комбінування реакції синтезу метанолу та реакції синтезу метану одне з одним.

Згідно з даним винаходом, CO_2 рекуперують з димового газу. Таким чином, даний винахід забезпечує максимальне використання ресурсів і знижені викиди CO_2 . Спосіб за даним винаходом є простим і має низькі експлуатаційні витрати, і таким чином, є економічним та екологічно безпечним виробничим способом.

Згідно з даним винаходом, спосіб спільного виробництва метанолу і синтезованого природного газу з коксового газу включає в себе стадії:

(1) попередньої обробки принаймні одного коксового газу;

(2) додавання принаймні одного вуглецевмісного газу до попередньо обробленого коксового газу для корегування співвідношення водню/вуглецю;

(3) стискання і сіркоочищення отриманої газової суміші з подальшим проведенням реакції синтезу метанолу;

(4) сепарації отриманого продукту реакції синтезу метанолу в потік з високим вмістом метанолу і потік з низьким вмістом метанолу;

5 (5) застосування до потоку з низьким вмістом метанолу реакції синтезу метану в двох або трьох реакторах синтезу метану, з'єднаних послідовно; і

(6) сепарації води від отриманого продукту реакції синтезу метану для отримання синтезованого природного газу.

10 Згідно з даним винаходом, зазначена попередня обробка включає в себе видалення одного або більше з гудрону, нафталіну, бензолу та аміаку з коксового газу. Зазначена попередня обробка є традиційною у даній галузі техніки.

15 Згідно з даним винаходом, зазначений вуглецевмісний газ являє собою один або обидва з CO і CO₂. Переважно, зазначений вуглецевмісний газ являє собою CO₂, уловлений з димового газу, який випускає установка для коксування. Спосіб уловлювання CO₂ включає в себе хімічну абсорбцію (наприклад, комплексну абсорбцію аміним розчинником), фізичну адсорбцію (наприклад, адсорбцію зі змінним тиском і адсорбцію зі змінною температурою), мембранну сепарацію і їх комбінацію. Ці способи уловлювання CO₂ є традиційними у даній галузі техніки.

20 Згідно з даним винаходом, зазначений вуглецевмісний газ додають у такій кількості, щоб отримана газова суміш мала співвідношення водню/вуглецю 2,2-2,7. Це може забезпечити, що потік з низьким вмістом метанолу матиме співвідношення водню/вуглецю 2,55-3,05, і загальна концентрація CO і CO₂ у потоці з низьким вмістом метанолу становитиме менше 13 % мол. Переважно, згідно з даним винаходом, зазначений вуглецевмісний газ додають у такій кількості, щоб отримана газова суміш мала співвідношення водню/вуглецю 2,4-2,6, переважно 2,45-2,5, наприклад, 2,46-2,5.

25 Згідно з даним винаходом, на стадії (3), отримана газова суміш стискається до 1-9 МПа, наприклад, 1,0-8,0 МПа, 3,0-8,0 МПа або 5,4-8,0 МПа.

30 Згідно з даним винаходом, на стадії (3), отриману газову суміш очищують від сірки до такого рівня, що загальний вміст сірки у газовій суміші становить 0,1 пропром'їле або менше на моль. Спосіб сіркоочищення включає в себе NHD-сіркоочищення (на основі диметилового ефіру поліетиленгліколю як абсорбенту), сіркоочищення на основі гідрогенізації (конверсія органічної сірки в неорганічну сірку), сіркоочищення на основі оксиду цинку (ZnO) і їх комбінацію. Ці способи сіркоочищення (десульфурації) є традиційними у даній галузі техніки.

Згідно з даним винаходом, потік з низьким вмістом метанолу має співвідношення водню/вуглецю 2,55-3,05.

35 Згідно з даним винаходом, потік з низьким вмістом метанолу піддають водному промиванню перед його спрямуванням до двох або трьох реакторів синтезу метану, з'єднаних послідовно, і промитий водою потік спрямовується у перший реактор синтезу метану для проведення реакції синтезу метану.

40 Згідно з даним винаходом, продукт реакції синтезу метану має вміст CO, у молях, 100 пропром'їле або менше, наприклад 80 пропром'їле або менше, наприклад, 50 пропром'їле або менше, і вміст CO₂, у молях, 1,5 % або менше, наприклад, 1,2 % або менше, наприклад 1 % або менше.

Згідно з даним винаходом, реакція синтезу метанолу являє собою одноразову реакцію і жодна конверсія метану не проводиться перед реакцією синтезу метанолу.

45 Згідно з даним винаходом, загальна концентрація CO і CO₂ у потоці з низьким вмістом метанолу становить менше 13 %мол.

Згідно з даним винаходом, перший реактор синтезу метану має підвищення температури не більше 440 °C.

50 Згідно з даним винаходом, використовуються три адіабатичних реактори синтезу метану, з'єднані послідовно; де перший реактор синтезу метану функціонує в широкому діапазоні температур, і має температуру на вході 250-350 °C і температуру на виході 500-680 °C, а другий і третій реактори синтезу метану функціонують при температурах, нижчих, ніж температура першого реактора синтезу метану, наприклад 330-600 °C, переважно 330-450 °C, більш переважно 330-375 °C.

55 У цьому винаході, робоча температура реактора відноситься до температури на виході з реактора.

Згідно з даним винаходом, синтезований природний газ піддають криогенній сепарації для отримання скрапленого природного газу. Криогенна сепарація є традиційною у даній галузі техніки, наприклад, синтезований природний газ може бути криогенно-охолодженим до -165 °C.

Згідно з даним винаходом, принаймні один каталізатор синтезу метанолу на основі міді (каталізатор синтезу метанолу низького або середнього тиску) використовується у реакції синтезу метанолу. Каталізатор синтезу метанолу на основі міді може бути отриманий відповідно до способів приготування, описаних у патентних заявках CN1660489 A, CN1660493 A, CN1962063 A, CN1356166 A, CN102240552A, CN102451695A, CN103480377A, CN103480378A і CN103506126A (зокрема з посиланням на кожний пункт формули винаходу і демонстраційні приклади). Приклад каталізатора синтезу метанолу на основі міді включає в себе каталізatori синтезу метанолу C307 і NC310, що виготовляються науково-дослідним інститутом Nanjing Chemical Industrial Group.

Згідно з даним винаходом, принаймні один каталізатор синтезу метану на основі нікелю (Ni) використовується у реакції синтезу метану. Каталізatori синтезу метану на основі нікелю можуть бути такими, як описані у патентних заявках US3988262A, CN102500379A і CN102500387A (зокрема з посиланням на кожний пункт формули винаходу і демонстраційні приклади). Каталізатор синтезу метану на основі нікелю може бути отриманий відповідно до способів приготування, описаних у патентних заявках US3988262A, CN102500379A, CN102500387A і CN102189003A. Приклад каталізатора синтезу метану на основі нікелю включає в себе каталізатор синтезу метану з широким температурним діапазоном NCJ-1 і низькотемпературний каталізатор синтезу метану NCJ-2, що виготовляються науково-дослідним інститутом Nanjing Chemical Industrial Group.

Згідно з даним винаходом, реакція синтезу метанолу може здійснюватися за таких умов: температура на вході становить 200-240 °C і тиск реакції становить 3,0-8,0 МПа. Реактор для синтезу метанолу може бути реактором з нерухомим шаром, який може бути гартівного типу, ізотермічного трубчастого типу або адіабатичного типу, і може мати набивку з принаймні одного каталізатора синтезу метанолу на основі міді.

Згідно з даним винаходом, у разі використання двох реакторів синтезу метану: як перший реактор: використовується реактор з нерухомим шаром; при цьому реактор з нерухомим шаром може бути типу з осьовим напрямком потоку, типу з радіальним напрямком потоку або типу з радіально-осьовим напрямком потоку, з набивкою з принаймні одного каталізатора синтезу метану на основі нікелю, і який функціонує за таких умов: температура на вході становить 250-350 °C, тиск становить 1,0-8,5 МПа і об'ємна швидкість становить 2000-15000 г⁻¹; і

як другий реактор: використовується реактор з нерухомим шаром; при цьому реактор з нерухомим шаром може бути типу з осьовим напрямком потоку, типу з радіальним напрямком потоку або типу з радіально-осьовим напрямком потоку, з набивкою з принаймні одного каталізатора синтезу метану на основі нікелю, і який функціонує за таких умов: температура на вході становить 250-350 °C, тиск становить 0,8-8,3 МПа і об'ємна швидкість становить 2000-10000 г⁻¹.

Згідно з даним винаходом, у разі використання трьох реакторів синтезу метану:

як перший реактор: використовується реактор з нерухомим шаром; при цьому реактор з нерухомим шаром може бути типу з осьовим напрямком потоку, типу з радіальним напрямком потоку або типу з радіально-осьовим напрямком потоку, з набивкою з принаймні одного каталізатора синтезу метану на основі нікелю, і який функціонує за таких умов: температура на вході становить 250-350 °C, тиск становить 1,0-8,5 МПа і об'ємна швидкість становить 2000-15000 г⁻¹;

як другий реактор: використовується реактор з нерухомим шаром; при цьому реактор з нерухомим шаром може бути типу з осьовим напрямком потоку, типу з радіальним напрямком потоку або типу з радіально-осьовим напрямком потоку, з набивкою з принаймні одного каталізатора синтезу метану на основі нікелю, і який функціонує за таких умов: температура на вході становить 250-350 °C, тиск становить 0,8-8,3 МПа і об'ємна швидкість становить 2000-10000 г⁻¹; і

як третій реактор: використовується реактор з нерухомим шаром; при цьому реактор з нерухомим шаром може бути типу з осьовим напрямком потоку, типу з радіальним напрямком потоку або типу з радіально-осьовим напрямком потоку, з набивкою з принаймні одного каталізатора синтезу метану на основі нікелю, і який функціонує за таких умов: температура на вході становить 250-350 °C, тиск становить 0,7-8,2 МПа і об'ємна швидкість становить 2000-10000 г⁻¹.

Згідно з даним винаходом, установка для спільного виробництва метанолу і синтезованого природного газу, яка використовується в комбінації з принаймні однією установкою для коксування, включає в себе: (1) принаймні один блок попередньої обробки коксового газу, (2) принаймні один блок уловлювання CO₂, (3) принаймні один компресорний блок і блок

сіркоочищення, (4) принаймні один блок синтезу метанолу, (5) принаймні один блок синтезу метану, і (6) необов'язково принаймні один блок кріогенної сепарації;

5 принаймні один впускний отвір зазначеного блока попередньої обробки коксового газу з'єднаний (прямо чи опосередковано) з принаймні одним випускним отвором коксового газу зазначеної установки для коксування;

принаймні один впускний отвір зазначеного блока уловлювання CO₂ з'єднаний (прямо чи опосередковано) з принаймні одним випускним отвором димового газу зазначеної установки для коксування;

10 принаймні один випускний отвір зазначеного блока уловлювання CO₂ і принаймні один випускний отвір зазначеного блока попередньої обробки коксового газу з'єднані через принаймні один змішувальний пристрій (наприклад, змішувач та/або триходову трубу) (прямо чи опосередковано) з принаймні одним впускним отвором зазначеного компресорного блока і блока сіркоочищення;

15 принаймні один випускний отвір зазначеного компресорного блока і блока сіркоочищення з'єднаний (прямо чи опосередковано) з принаймні одним впускним отвором зазначеного блока синтезу метанолу;

принаймні один випускний отвір зазначеного блока синтезу метанолу з'єднаний через принаймні один пристрій очищення (наприклад, колонку для промивання водою) (прямо чи опосередковано) з принаймні одним впускним отвором зазначеного блока синтезу метану; і

20 принаймні, один випускний отвір зазначеного блока синтезу метану необов'язково з'єднаний (прямо чи опосередковано) з принаймні одним впускним отвором зазначеного блока кріогенної сепарації.

Згідно з даним винаходом, зазначений блок уловлювання CO₂ вибирають з групи, що складається з принаймні одного блока уловлювання CO₂ на основі хімічної абсорбції, принаймні 25 одного блока уловлювання CO₂ на основі фізичної адсорбції (адсорбції зі змінною температурою або адсорбції зі змінним тиском), принаймні одного блока уловлювання CO₂ на основі мембранної сепарації та їх комбінації.

Згідно з даним винаходом, зазначений блок попередньої обробки коксового газу містить принаймні один пристрій для видалення гудрону, принаймні один пристрій для видалення 30 нафталіну, принаймні один пристрій для видалення бензолу і принаймні один пристрій для видалення аміаку.

Згідно з даним винаходом, зазначений компресорний блок і блок сіркоочищення містить принаймні один компресорний пристрій і принаймні один пристрій NHD-сіркоочищення (на основі диметилового ефіру поліетиленгліколю), принаймні один пристрій сіркоочищення на 35 основі гідрогенізації органічної сірки, принаймні один пристрій тонкого сіркоочищення (наприклад, на основі ZnO).

Згідно з даним винаходом, зазначений блок синтезу метанолу містить принаймні один реактор синтезу метанолу і принаймні один пристрій сепарації метанолу, де зазначений реактор синтезу метанолу має вигляд реактора з нерухомим шаром, який може бути гартівного типу, 40 ізотермічного трубчастого типу або адіабатичного типу; зазначений реактор синтезу метанолу має набивку з принаймні одного каталізатора синтезу метанолу на основі міді; зазначений пристрій для сепарації метанолу може включати в себе принаймні один газорідний пристрій для сепарації та/або принаймні одну ректифікаційну колонку; і зазначений реактор синтезу метанолу є принаймні одним прямоточним реактором.

45 Згідно з даним винаходом, зазначена установка не містить жодного пристрою парової конверсії метану.

Згідно з даним винаходом, зазначений блок синтезу метану містить два або три реактори синтезу метану, з'єднаних послідовно, і принаймні один пристрій сепарації метану, де зазначені реактори синтезу метану мають вигляд адіабатичного реактора з нерухомим шаром, який може 50 бути типу з осьовим напрямком потоку, типу з радіальним напрямком потоку або типу з радіально-осьовим напрямком потоку, зазначені реактори синтезу метану є ідентичними або відмінними (у випадку трьох реакторів синтезу метану, з'єднаних послідовно, три реактори можуть бути зовсім різними, або частково різними, тобто два і тільки два з трьох реакторів є ідентичними), зазначені реактори синтезу метану мають набивку з принаймні одного каталізатора синтезу метану на основі нікелю, наприклад, каталізатор синтезу метану на основі 55 нікелю з широким температурним діапазоном і низькотемпературний каталізатор синтезу метану на основі нікелю, що виготовляються науково-дослідним інститутом Nanjing Chemical Industrial Group.

60 Далі, спосіб згідно з даним винаходом буде розглянуто більш докладно з посиланням на креслення.

У наступних прикладах, реактор синтезу метанолу має набивку з каталізатора синтезу метанолу на основі міді (Cu) C307, перший реактор синтезу метану має набивку з каталізатора синтезу метану на основі нікелю з широким температурним діапазоном NCJ-1, а другий реактор синтезу метану і третій реактор синтезу метану (якщо використовується) мають набивку з низькотемпературного каталізатора синтезу метану на основі нікелю (Ni) NCJ-2. У даному описі,

Спосіб у наступних демонстраційних прикладах зображено на кресленні.

Демонстраційний приклад 1

Димовий газ, який випускається з камери згоряння установки для коксування, ввели у систему уловлювання CO₂. Більша частина CO₂ у димовому газі була абсорбована складним аміним розчинником в абсорбційній колоні. Розчинник, який абсорбував CO₂, було спрямовано у регенеративну колонку для відокремлення CO₂. Коксовий газ піддали попередній обробці, включаючи видалення гудрону, видалення бензолу і нафталіну для отримання вихідного газу, який має склад H₂ 57,25 %, C₂H₆ 3,15 %, CH₄ 26,61 %, CO 7,06 %, CO₂ 2,81 %, і N₂ 3,12 % (співвідношення водню/вуглецю = 5,52). Вихідний газ змішали з CO₂, який був уловлений з димового газу. Отриману суміш стиснули до 5,0 МПа, піддали сіркоочищенню за допомогою методу NHD, потім нагріли до 230 °C і направили у гідрогенізуючий конвертер для конверсії органічної сірки у коксовому газі у неорганічну сірку, а потім піддали тонкому сіркоочищенню з використанням ZnO з метою контролю загального вмісту сірки на рівні 0,1 пропромиле або менше, для отримання вихідного газу, який має склад H₂ 52,93 %, C₂H₆ 2,91 %, CH₄ 24,60 %, CO 6,53 %, CO₂ 10,14 %, N₂ 2,88 % (співвідношення водню/вуглецю = 2,57).

Вихідний газ спрямовується в колону синтезу метанолу, при тиску 4,6 МПа і температурі 220 °C, його піддали реакції синтезу метанолу в присутності каталізатора синтезу метанолу на основі міді у реакторі з нерухомим шаром з об'ємною швидкістю реакції 6500 г⁻¹. Отриманий реакційний газ охолодили за допомогою теплообмінника і відокремили для отримання продукту у рідкій фазі і продукту у газоподібній фазі. Продукт у рідкій фазі являв собою сирий метанол, який було піддано ректифікації для отримання рафінованого метанолу. Продукт у газоподібній фазі мав співвідношення водню/вуглецю 3 і вміст CO_x 12,96 %, і був спрямований на блок для синтезу метану.

Блок синтезу метану складався з двох ідентичних адіабатичних реакторів синтезу метану (з нерухомим шаром), з'єднаних послідовно. Газ нагріли за допомогою теплообмінника до 250 °C, і спрямували у перший реактор синтезу метану при тиску 4,2 МПа. Цей реактор мав набивку з каталізатора синтезу метану на основі нікелю з широким температурним діапазоном. Реакцію проводили за об'ємної швидкості 9000 г⁻¹. Тепло реакції синтезу метану підвищило температуру газу до 673 °C. Тепло у газі від першого реактора синтезу метану рекуперували за допомогою теплообмінника і котла-утилізатора, і отримали перегріту пару надвисокого тиску (11 МПа) як побічний продукт. Газ охолодили за допомогою теплообмінника до температури близько 250 °C, а потім спрямували на другий реактор синтезу метану. Цей реактор мав набивку з низькотемпературного каталізатора синтезу метану на основі нікелю. Реакцію проводили за об'ємної швидкості 5500 г⁻¹ і тиску реакції 4,0 МПа. Після реакції температуру газу підвищили до 375 °C, вміст CO у газі знизили до 82 пропромиле, а вміст CO₂ у газі знизили до 0,90 %. Після охолодження газу і сепарації отриманої води, було отримано продукт у газоподібній фазі (тобто синтезований природний газ), який має вміст вуглеводню 90,31 %.

Продукт у газоподібній фазі піддали криогенному охолодженню до -165 °C, і CH₄ та C₂H₆ були відокремлені від продукту у газоподібній фазі для отримання скрапленого природного газу.

Демонстраційний приклад 2

Димовий газ, який випускається з камери згоряння установки для коксування, ввели у систему уловлювання CO₂. Більша частина CO₂ у димовому газі була абсорбована складним аміним розчинником в абсорбційній колоні. Розчинник, який абсорбував CO₂, було спрямовано у регенеративну колонку для відокремлення CO₂. Коксовий газ піддали попередній обробці, включаючи видалення гудрону, видалення бензолу і нафталіну для отримання вихідного газу, який має склад H₂ 57,25 %, C₂H₆ 3,15 %, CH₄ 26,61 %, CO 7,06 %, CO₂ 2,81 %, і N₂ 3,12 % (співвідношення водню/вуглецю = 5,52). Вихідний газ змішали з CO₂, який був уловлений з димового газу. Отриману суміш стиснули до 7,8 МПа, піддали сіркоочищенню за допомогою методу NHD, потім нагріли до 230 °C і направили у гідрогенізуючий конвертер для конверсії органічної сірки у коксовому газі у неорганічну сірку, а потім піддали тонкому сіркоочищенню з використанням ZnO з метою контролю загального вмісту сірки на рівні 0,1 пропромиле або менше, для отримання вихідного газу, який має склад H₂ 52,67 %, C₂H₆ 2,90 %, CH₄ 24,48 %, CO 6,49 %, CO₂ 10,59 %, N₂ 2,87 % (співвідношення водню/вуглецю = 2,46).

Вихідний газ спрямовується в колону синтезу метанолу, при тиску 7,4 МПа і температурі 210 °С, його піддали реакції синтезу метанолу в присутності каталізатора синтезу метанолу на основі міді у реакторі з нерухомим шаром з об'ємною швидкістю реакції 7500 г⁻¹. Отриманий реакційний газ охолодили за допомогою теплообмінника і відокремили для отримання продукту у рідкій фазі і продукту у газоподібній фазі. Продукт у рідкій фазі являв собою сирий метанол, який було піддано ректифікації для отримання рафінованого метанолу. Продукт у газоподібній фазі мав співвідношення водню/вуглецю 2,94 і вміст COx 11,86 %, і був спрямований на блок для синтезу метану.

Блок синтезу метану складався з двох ідентичних адіабатичних реакторів синтезу метану (з нерухомим шаром), з'єднаних послідовно. Газ нагріли за допомогою теплообмінника до 250 °С, і спрямували у перший реактор синтезу метану при тиску 7,0 МПа. Цей реактор мав набивку з каталізатора синтезу метану на основі нікелю з широким температурним діапазоном. Реакцію проводили за об'ємної швидкості 11800 г⁻¹. Тепло реакції синтезу метану підвищило температуру газу до 652 °С. Тепло у газі від першого реактора синтезу метану рекуперували за допомогою теплообмінника і котла-утилізатора, і отримали перегріту пару надвисокого тиску (11 МПа) як побічний продукт. Газ охолодили за допомогою теплообмінника до температури близько 250 °С, а потім спрямували на другий реактор синтезу метану. Цей реактор мав набивку з низькотемпературного каталізатора синтезу метану на основі нікелю. Реакцію проводили за об'ємної швидкості 7500 г⁻¹ і тиску реакції 6,8 МПа. Після реакції температуру газу підвищили до 343 °С, вміст CO у газі знизили до 18 пропромиле, а вміст CO₂ у газі знизили до 0,48 %. Після охолодження газу і сепарації отриманої води, було отримано продукт у газоподібній фазі (тобто синтезований природний газ), який має вміст вуглеводню 91,45 %.

Продукт у газоподібній фазі піддали криогенному охолодженню до -165 °С, і CH₄ та C₂H₆ були відокремлені від продукту у газоподібній фазі для отримання скрапленого природного газу.

Демонстраційний приклад 3

Димовий газ, який випускається з камери згоряння установки для коксування, ввели у систему уловлювання CO₂. Більша частина CO₂ у димовому газі була абсорбована складним аміним розчинником в абсорбційній колоні. Розчинник, який абсорбував CO₂, було спрямовано у регенеративну колонку для відокремлення CO₂. Коксовий газ піддали попередній обробці, включаючи видалення гудрону, видалення бензолу і нафталіну для отримання вихідного газу, який має склад H₂ 57,25 %, C₂H₆ 3,15 %, CH₄ 26,61 %, CO 7,06 %, CO₂ 2,81 %, і N₂ 3,12 % (співвідношення водню/вуглецю = 5,52). Вихідний газ змішали з CO₂, який був уловлений з димового газу. Отриману суміш стиснули до 7,8 МПа, піддали сіркоочищенню за допомогою методу NHD, потім нагріли до 230 °С і направили у гідрогенізуючий конвертер для конверсії органічної сірки у коксовому газі у неорганічну сірку, а потім піддали тонкому сіркоочищенню з використанням ZnO з метою контролю загального вмісту сірки на рівні 0.1 пропромиле або менше, для отримання вихідного газу, який має склад H₂ 52,50 %, C₂H₆ 2,89 %, CH₄ 24,40 %, CO 6,47 %, CO₂ 10,88 %, N₂ 2,86 % (співвідношення водню/вуглецю = 2,4).

Вихідний газ спрямовується в колону синтезу метанолу, при тиску 7,4 МПа і температурі 215 °С, його піддали реакції синтезу метанолу в присутності каталізатора синтезу метанолу на основі міді у реакторі з нерухомим шаром з об'ємною швидкістю реакції 7500 г⁻¹. Отриманий реакційний газ охолодили за допомогою теплообмінника і відокремили для отримання продукту у рідкій фазі і продукту у газоподібній фазі. Продукт у рідкій фазі являв собою сирий метанол, який було піддано ректифікації для отримання рафінованого метанолу. Продукт у газоподібній фазі мав співвідношення водню/вуглецю 2,81 і вміст COx 12,19 %, і був спрямований на блок для синтезу метану.

Блок синтезу метану складався з двох ідентичних адіабатичних реакторів синтезу метану (з нерухомим шаром), з'єднаних послідовно. Газ нагріли за допомогою теплообмінника до 260 °С, і спрямували у перший реактор синтезу метану при тиску 7,0 МПа. Цей реактор мав набивку з каталізатора синтезу метану на основі нікелю з широким температурним діапазоном. Реакцію проводили за об'ємної швидкості 11000 г⁻¹. Тепло реакції синтезу метану підвищило температуру газу до 678 °С. Тепло у газі від першого реактора синтезу метану рекуперували за допомогою теплообмінника і котла-утилізатора, і отримали перегріту пару надвисокого тиску (11 МПа) як побічний продукт. Газ охолодили за допомогою теплообмінника до температури близько 260 °С, а потім спрямували на другий реактор синтезу метану. Цей реактор мав набивку з низькотемпературного каталізатора синтезу метану на основі нікелю. Реакцію проводили за об'ємної швидкості 8000 г⁻¹ і тиску реакції 6,8 МПа. Після реакції температуру газу підвищили до 355 °С, вміст CO у газі знизили до 35 пропромиле, а вміст CO₂ у газі знизили до 1,17 %. Після охолодження газу і сепарації отриманої води, було отримано продукт у газоподібній фазі (тобто синтезований природний газ), який має вміст вуглеводню 91,03 %.

Продукт у газоподібній фазі піддали криогенному охолодженню до -165°C , і CH_4 та C_2H_6 були відокремлені від продукту у газоподібній фазі для отримання скрапленого природного газу.

Демонстраційний приклад 4

Димовий газ, який випускається з камери згоряння установки для коксування, ввели у систему уловлювання CO_2 . Більша частина CO_2 у димовому газі була абсорбована складним аміним розчинником в абсорбційній колоні. Розчинник, який абсорбував CO_2 , було спрямовано у регенеративну колонку для відокремлення CO_2 . Коксовий газ піддали попередній обробці, включаючи видалення гудрону, видалення бензолу і нафталіну для отримання вихідного газу, який має склад H_2 57,25 %, C_2H_6 3,15 %, CH_4 26,61 %, CO 7,06 %, CO_2 2,81 %, і N_2 3,12 % (співвідношення водню/вуглецю = 5,52). Вихідний газ змішали з CO_2 , який був уловлений з димового газу. Отриману суміш стиснули до 7,0 МПа, піддали сіркоочищенню за допомогою методу NHD, потім нагріли до 230°C і направили у гідрогенізуючий конвертер для конверсії органічної сірки у коксовому газі у неорганічну сірку, а потім піддали тонкому сіркоочищенню з використанням ZnO з метою контролю загального вмісту сірки на рівні 0,1 пропромиле або менше, для отримання вихідного газу, який має склад H_2 52,76 %, C_2H_6 2,90 %, CH_4 24,53 %, CO 6,51 %, CO_2 10,42 %, N_2 2,88 % (співвідношення водню/вуглецю = 2,50).

Вихідний газ спрямовується в колону синтезу метанолу, при тиску 6,6 МПа і температурі 225°C , його піддали реакції синтезу метанолу в присутності каталізатора синтезу метанолу на основі міді у реакторі з нерухомим шаром з об'ємною швидкістю реакції 6800 г^{-1} . Отриманий реакційний газ охолодили за допомогою теплообмінника і відокремили для отримання продукту у рідкій фазі і продукту у газоподібній фазі. Продукт у рідкій фазі являв собою сирий метанол, який було піддано ректифікації для отримання рафінованого метанолу. Продукт у газоподібній фазі мав співвідношення водню/вуглецю 2,91 і вміст CO_x 12,51 %, і був спрямований на блок для синтезу метану.

Блок синтезу метану складався з двох ідентичних адіабатичних реакторів синтезу метану (з нерухомим шаром), з'єднаних послідовно. Газ нагріли за допомогою теплообмінника до 250°C , і спрямували у перший реактор синтезу метану при тиску 6,2 МПа. Цей реактор мав набивку з каталізатора синтезу метану на основі нікелю з широким температурним діапазоном. Реакцію проводили за об'ємної швидкості 10000 г^{-1} . Тепло реакції синтезу метану підвищило температуру газу до 677°C . Тепло у газі від першого реактора синтезу метану рекуперували за допомогою теплообмінника і котла-утилізатора, і отримали перегріту пару надвисокого тиску (11 МПа) як побічний продукт. Газ охолодили за допомогою теплообмінника до температури близько 260°C , а потім спрямували на другий реактор синтезу метану. Цей реактор мав набивку з низькотемпературного каталізатора синтезу метану на основі нікелю. Реакцію проводили за об'ємної швидкості 6500 г^{-1} і тиску реакції 6,0 МПа. Після реакції температуру газу підвищили до 364°C , вміст CO у газі знизили до 39 пропромиле, а вміст CO_2 у газі знизили до 0,73 %. Після охолодження газу і сепарації отриманої води, було отримано продукт у газоподібній фазі (тобто синтезований природний газ), який має вміст вуглеводню 91,31 %.

Продукт у газоподібній фазі піддали криогенному охолодженню до -165°C , і CH_4 та C_2H_6 були відокремлені від продукту у газоподібній фазі для отримання скрапленого природного газу.

Порівняльний приклад 1

Димовий газ, який випускається з камери згоряння установки для коксування, ввели у систему уловлювання CO_2 . Більша частина CO_2 у димовому газі була абсорбована складним аміним розчинником в абсорбційній колоні. Розчинник, який абсорбував CO_2 , було спрямовано у регенеративну колонку для відокремлення CO_2 . Коксовий газ піддали попередній обробці, включаючи видалення гудрону, видалення бензолу і нафталіну для отримання вихідного газу, який має склад H_2 57,25 %, C_2H_6 3,15 %, CH_4 26,61 %, CO 7,06 %, CO_2 2,81 %, і N_2 3,12 % (співвідношення водню/вуглецю = 5,52). Вихідний газ змішали з CO_2 , який був уловлений з димового газу. Отриману суміш стиснули до 6,0 МПа, піддали сіркоочищенню за допомогою методу NHD, потім нагріли до 230°C і направили у гідрогенізуючий конвертер для конверсії органічної сірки у коксовому газі у неорганічну сірку, а потім піддали тонкому сіркоочищенню з використанням ZnO з метою контролю загального вмісту сірки на рівні 0,1 пропромиле або менше, для отримання вихідного газу, який має склад H_2 51,58 %, C_2H_6 2,84 %, CH_4 23,97 %, CO 6,36 %, CO_2 12,44 %, N_2 2,81 % (співвідношення водню/вуглецю = 2,08).

Вихідний газ спрямовується в колону синтезу метанолу, при тиску 6,6 МПа і температурі 220°C , його піддали реакції синтезу метанолу в присутності каталізатора синтезу метанолу на основі міді у реакторі з нерухомим шаром з об'ємною швидкістю реакції 6800 г^{-1} . Отриманий реакційний газ охолодили за допомогою теплообмінника і відокремили для отримання продукту у рідкій фазі і продукту у газоподібній фазі. Продукт у рідкій фазі являв собою сирий метанол, який було піддано ректифікації для отримання рафінованого метанолу. Продукт у газоподібній

фазі мав співвідношення водню/вуглецю 2,12 і вміст COx 16,04 %, і був спрямований на блок для синтезу метану.

Блок синтезу метану складався з двох ідентичних адіабатичних реакторів синтезу метану (з нерухомим шаром), з'єднаних послідовно. Перший реактор синтезу метану було потрібно обладнати системою рециркуляції газу. Газ, який виходить з колони синтезу метанолу, та рециркульований газ змішали. Отриману суміш нагріли за допомогою теплообмінника до 260 °C, і спрямували у перший реактор синтезу метану, який мав набивку з каталізатора синтезу метану на основі нікелю з широким температурним діапазоном. Реакція синтезу метану відбувалася під дією каталізатора. Реакцію проводили за об'ємної швидкості 10000 г⁻¹ і тиску реакції 6,2 МПа. Тепло реакції синтезу метану підвищило температуру газу до 666 °C. Тепло у газі від першого реактора синтезу метану рекуперували за допомогою теплообмінника і котла-утилізатора, і отримали перегріту пару надвисокого тиску (11 МПа) як побічний продукт. Газ охолодили за допомогою теплообмінника до температури близько 260 °C і розділили на дві частини. Одну частину газу додатково охолодили до 200 °C, стиснули за допомогою компресора, і повернули до впускного отвору першого реактора синтезу метану. Іншу частину газу спрямували на другий реактор синтезу метану. Цей реактор мав набивку з низькотемпературного каталізатора синтезу метану на основі нікелю. Реакцію проводили за об'ємної швидкості 6500 г⁻¹ і тиску реакції 6,0 МПа. Після реакції температуру газу підвищили до 364 °C, вміст CO у газі знизили до 0,28 %, а вміст CO₂ у газі знизили до 6,52 %. Після охолодження газу і сепарації отриманої води, було отримано продукт у газоподібній фазі (тобто синтезований природний газ), який має вміст вуглеводню 86,26 %.

Продукт у газоподібній фазі піддали криогенному охолодженню до -165 °C, і CH₄ та C₂H₆ були відокремлені від продукту у газоподібній фазі для отримання скрапленого природного газу.

Порівняльний приклад 2

Димовий газ, який випускається з камери згоряння установки для коксування, ввели у систему уловлювання CO₂. Більша частина CO₂ у димовому газі була абсорбована складним аміним розчинником в абсорбційній колоні. Розчинник, який абсорбував CO₂, було спрямовано у регенеративну колонку для відокремлення CO₂. Коксовий газ піддали попередній обробці, включаючи видалення гудрону, видалення бензолу і нафталіну для отримання вихідного газу, який має склад H₂ 57,25 %, C₂H₆ 3,15 %, CH₄ 26,61 %, CO 7,06 %, CO₂ 2,81 %, і N₂ 3,12 % (співвідношення водню/вуглецю = 5,52). Вихідний газ змішали з CO₂, який був уловлений з димового газу. Отриману суміш стиснули до 4,4 МПа, піддали сіркоочищенню за допомогою методу NHD, потім нагріли до 230 °C і направили у гідрогенізуючий конвертер для конверсії органічної сірки у коксовому газі у неорганічну сірку, а потім піддали тонкому сіркоочищенню з використанням ZnO з метою контролю загального вмісту сірки на рівні 0,1 пропромиле або менше, для отримання вихідного газу, який має склад H₂ 54,01 %, C₂H₆ 2,97 %, CH₄ 25,10 %, CO 6,66 %, CO₂ 8,31 %, N₂ 2,95 % (співвідношення водню/вуглецю = 3,06).

Вихідний газ спрямовується в колону синтезу метанолу, при тиску 4,0 МПа і температурі 220 °C, його піддали реакції синтезу метанолу в присутності каталізатора синтезу метанолу на основі міді у реакторі з нерухомим шаром з об'ємною швидкістю реакції 6500 г⁻¹. Отриманий реакційний газ охолодили за допомогою теплообмінника і відокремили для отримання продукту у рідкій фазі і продукту у газоподібній фазі. Продукт у рідкій фазі являв собою сирий метанол, який було піддано ректифікації для отримання рафінованого метанолу. Продукт у газоподібній фазі мав співвідношення водню/вуглецю 3,5 і вміст COx 12,28 %, і був спрямований на блок для синтезу метану.

Блок синтезу метану складався з двох ідентичних адіабатичних реакторів синтезу метану (з нерухомим шаром), з'єднаних послідовно. Газ нагріли за допомогою теплообмінника до 290 °C, і спрямували у перший реактор синтезу метану при тиску 3,6 МПа. Цей реактор мав набивку з каталізатора синтезу метану на основі нікелю з широким температурним діапазоном. Реакцію проводили за об'ємної швидкості 9000 г⁻¹. Тепло реакції синтезу метану підвищило температуру газу до 675 °C. Тепло у газі від першого реактора синтезу метану рекуперували за допомогою теплообмінника і котла-утилізатора, і отримали перегріту пару надвисокого тиску (11 МПа) як побічний продукт. Газ охолодили за допомогою теплообмінника до температури близько 280 °C, а потім спрямували на другий реактор синтезу метану. Цей реактор мав набивку з низькотемпературного каталізатора синтезу метану на основі нікелю. Реакцію проводили за об'ємної швидкості 5500 г⁻¹ і тиску реакції 3,4 МПа. Після реакції температуру газу підвищили до 372 °C, вміст CO у газі знизили до 28 пропромиле, а вміст CO₂ у газі знизили до 0,45 %. Після охолодження газу і сепарації отриманої води, було отримано продукт у газоподібній фазі (тобто синтезований природний газ), який має вміст вуглеводню 80,48 %.

Продукт у газоподібній фазі піддали криогенному охолодженню до -165°C , і CH_4 та C_2H_6 були відокремлені від продукту у газоподібній фазі для отримання скрапленого природного газу.

Довідковий приклад 1

Димовий газ, який випускається з камери згоряння установки для коксування, ввели у систему уловлювання CO_2 . Більша частина CO_2 у димовому газі була абсорбована складним аміним розчинником в абсорбційній колоні. Розчинник, який абсорбував CO_2 , було спрямовано у регенеративну колонку для відокремлення CO_2 . Коксовий газ піддали попередній обробці, включаючи видалення гудрону, видалення бензолу і нафталіну для отримання вихідного газу, який має склад H_2 57,25 %, C_2H_6 3,15 %, CH_4 26,61 %, CO 7,06 %, CO_2 2,81 %, і N_2 3,12 % (співвідношення водню/вуглецю = 5,52). Вихідний газ змішали з CO_2 , який був уловлений з димового газу. Отриману суміш стиснули до 4,4 МПа, піддали сіркоочищенню за допомогою методу NHD, потім нагріли до 230°C і направили у гідрогенізуючий конвертер для конверсії органічної сірки у коксовому газі у неорганічну сірку, а потім піддали тонкому сіркоочищенню з використанням ZnO з метою контролю загального вмісту сірки на рівні 0,1 пропромиле або менше, для отримання вихідного газу, який має склад H_2 53,86 %, C_2H_6 2,96 %, CH_4 25,03 %, CO 6,64 %, CO_2 8,57 %, N_2 2,94 % (співвідношення водню/вуглецю = 2,98).

Газ, який піддали тонкому сіркоочищенню, мав тиск 4,0 МПа. Без використання жодного блока синтезу метанолу, газ, який піддали тонкому сіркоочищенню, безпосередньо спрямували у блок синтезу метану, який складався з трьох реакторів синтезу метану (з нерухомим шаром), з'єднаних послідовно. Перший реактор синтезу метану було потрібно обладнати системою рециркуляції газу. Газ, який піддали тонкому сіркоочищенню, та рециркульований газ змішали. Отриману суміш нагріли за допомогою теплообмінника до 300°C , і спрямували у перший реактор синтезу метану, який мав набивку з каталізатора синтезу метану на основі нікелю з широким температурним діапазоном. Реакція синтезу метану відбувалася під дією каталізатора. Реакцію проводили за об'ємної швидкості 10000 г^{-1} і тиску реакції 4,0 МПа. Тепло реакції синтезу метану підвищило температуру газу до 600°C . Тепло у газі від першого реактора синтезу метану рекуперували за допомогою теплообмінника і котла-утилізатора, і отримали перегріту пару надвисокого тиску (11 МПа) як побічний продукт. Газ охолодили за допомогою теплообмінника до температури близько 280°C і розділили на дві частини. Одну частину газу стиснули за допомогою компресора, і повернули до впускного отвору першого реактора синтезу метану. Іншу частину газу спрямували у другий реактор синтезу метану. Цей реактор мав набивку з низькотемпературного каталізатора синтезу метану на основі нікелю. Реакцію проводили за об'ємної швидкості 7000 г^{-1} і тиску реакції 3,8 МПа. Після реакції температуру газу підвищили до 467°C . Отриманий реакційний газ охолодили за допомогою теплообмінника до 250°C і спрямували у третій реактор синтезу метану. Цей реактор мав набивку з низькотемпературного каталізатора синтезу метану на основі нікелю. Реакцію проводили за об'ємної швидкості 6000 г^{-1} і тиску реакції 3,7 МПа. Після реакції температура газу становила 380°C , вміст CO у газі було знижено до 14 пропромиле, і вміст CO_2 у газі було знижено до 0,73 %. Після охолодження газу і сепарації отриманої води, було отримано продукт у газоподібній фазі (тобто синтезований природний газ), який має вміст вуглеводню 90,88 %.

Продукт у газоподібній фазі піддали криогенному охолодженню до -165°C , і CH_4 та C_2 або вищі вуглеводні були відокремлені від продукту у газоподібній фазі для отримання скрапленого природного газу.

Довідковий приклад 2

Димовий газ, який випускається з камери згоряння установки для коксування, ввели у систему уловлювання CO_2 . Більша частина CO_2 у димовому газі була абсорбована складним аміним розчинником в абсорбційній колоні. Розчинник, який абсорбував CO_2 , було спрямовано у регенеративну колонку для відокремлення CO_2 . Коксовий газ піддали попередній обробці, включаючи видалення гудрону, видалення бензолу і нафталіну, та змішали з CO_2 , який був уловлений з димового газу. Отриману суміш стиснули до 8,4 МПа, піддали сіркоочищенню за допомогою методу NHD, потім нагріли до 220°C і направили у гідрогенізуючий конвертер для конверсії органічної сірки у коксовому газі у неорганічну сірку, а потім піддали тонкому сіркоочищенню з використанням ZnO з метою контролю загального вмісту сірки на рівні 0,1 пропромиле або менше, для отримання вихідного газу, який має склад H_2 53 %, C_2H_6 2 %, CH_4 28 %, CO 6 %, CO_2 10 %, N_2 1 %.

Вихідний газ спрямовується в колону синтезу метанолу, при тиску 8,1 МПа і температурі 220°C , його піддали реакції синтезу метанолу в присутності каталізатора синтезу метанолу на основі міді. Отриманий реакційний газ охолодили за допомогою теплообмінника і відокремили для отримання продукту у рідкій фазі і продукту у газоподібній фазі. Отриманий продукт у рідкій фазі являв собою сирий метанол, який було піддано ректифікації для отримання рафінованого

метанолу. Отриманий продукт у газоподібній фазі мав співвідношення водню/вуглецю 3 і вміст COx менше 11 %, і був спрямований у колонку для промивання для видалення залишкового метанолу з водою, а потім спрямований на блок для синтезу метану.

Блок синтезу метану складався з двох адіабатичних реакторів синтезу метану, з'єднаних послідовно. Газ нагріли за допомогою теплообмінника до 250 °C, і спрямували у перший реактор синтезу метану. Тепло реакції синтезу метану підвищило температуру газу до 600 °C. Тепло у газі від першого реактора синтезу метану рекуперували за допомогою теплообмінника і котла-утилізатора, і отримали перегріту пару надвисокого тиску (11 МПа) як побічний продукт. Газ охолодили за допомогою теплообмінника до температури близько 250 °C, а потім спрямували на другий реактор синтезу метану. Після реакції температуру газу підвищили до 450 °C, вміст CO у газі знизили до 100 пропромиле, а вміст CO₂ у газі знизили до 1,5 %. Після охолодження газу і сепарації отриманої води, було отримано продукт у газоподібній фазі (тобто синтезований природний газ), який має вміст вуглеводню 88 %.

Продукт у газоподібній фазі піддали криогенному охолодженню до -165 °C, і CH₄ та C₂ або вищі вуглеводні були відокремлені від продукту у газоподібній фазі для отримання синтезованого природного газу, який має вміст вуглеводнів понад 94 %.

Довідковий приклад 3

Димовий газ, який випускається з камери згоряння установки для коксування, ввели у систему уловлювання CO₂. Газ CO₂ з чистотою 99 % було отримано шляхом адсорбції зі змінним тиском. Коксовий газ піддали попередній обробці, включаючи видалення гудрону, видалення бензолу і нафталіну, та змішали з CO₂, який був уловлений з димового газу. Отриману суміш стиснули до 5,4 МПа, піддали сіркоочищенню за допомогою методу NHD, потім нагріли до 220 °C і направили у гідрогенізуючий конвертер для конверсії органічної сірки у коксовому газі у неорганічну сірку, а потім піддали тонкому сіркоочищенню з використанням ZnO з метою контролю загального вмісту сірки на рівні 0,1 пропромиле або менше, для отримання вихідного газу, який має склад H₂ 53 %, C₂H₆ 2 %, CH₄ 28 %, CO 6 %, CO₂ 10 %, N₂ 1 %.

Вихідний газ спрямовується в колону синтезу метанолу, при тиску 5,1 МПа і температурі 220 °C, його піддали реакції синтезу метанолу в присутності каталізатора синтезу метанолу на основі міді. Отриманий реакційний газ охолодили за допомогою теплообмінника і відокремили для отримання продукту у рідкій фазі і продукту у газоподібній фазі. Отриманий продукт у рідкій фазі являв собою сирий метанол, який було піддано ректифікації для отримання рафінованого метанолу. Отриманий продукт у газоподібній фазі мав співвідношення водню/вуглецю 3 і вміст COx менше 13 %, і був спрямований у колонку для промивання для видалення залишкового метанолу з водою, а потім спрямований на блок для синтезу метану.

Блок синтезу метану складався з трьох адіабатичних реакторів синтезу метану, з'єднаних послідовно. Газ нагріли за допомогою теплообмінника до 250 °C, і спрямували у перший реактор синтезу метану. Тепло реакції синтезу метану підвищило температуру газу до 680 °C. Тепло у газі від першого реактора синтезу метану рекуперували за допомогою теплообмінника і котла-утилізатора, і отримали перегріту пару надвисокого тиску (11 МПа) як побічний продукт. Газ охолодили за допомогою теплообмінника до температури близько 250 °C, а потім спрямували на другий реактор синтезу метану. Після реакції температуру газу підвищили до 600 °C. Отриманий реакційний газ охолодили за допомогою теплообмінника до 260 °C і спрямували у третій реактор синтезу метану. Після реакції температура газу становила 360 °C, вміст CO у газі знизили до 50 пропромиле, а вміст CO₂ у газі знизили до 1 %. Після охолодження газу і сепарації отриманої води, було отримано продукт у газоподібній фазі (тобто синтезований природний газ), який має вміст вуглеводню 90 %.

Продукт у газоподібній фазі піддали криогенному охолодженню до -165 °C, і CH₄ та C₂ або вищі вуглеводні були відокремлені від продукту у газоподібній фазі для отримання синтезованого природного газу, який має вміст вуглеводнів понад 94 %.

Довідковий приклад 4

Димовий газ, який випускається з камери згоряння установки для коксування, ввели у систему уловлювання CO₂. Газ CO₂ з чистотою 99 % було отримано шляхом мембранної сепарації. Коксовий газ піддали попередній обробці, включаючи видалення гудрону, видалення бензолу і нафталіну, та змішали з CO₂, який був уловлений з димового газу. Отриману суміш стиснули до 6,4 МПа, піддали сіркоочищенню за допомогою методу NHD, потім нагріли до 220 °C і направили у гідрогенізуючий конвертер для конверсії органічної сірки у коксовому газі у неорганічну сірку, а потім піддали тонкому сіркоочищенню з використанням ZnO з метою контролю загального вмісту сірки на рівні 0,1 пропромиле або менше, для отримання вихідного газу, який має склад H₂ 53 %, C₂H₆ 2 %, CH₄ 28 %, CO 6 %, CO₂ 10 %, N₂ 1 %.

Вихідний газ спрямовується в колону синтезу метанолу, при тиску 6,1 МПа і температурі 220 °С, його піддали реакції синтезу метанолу в присутності каталізатора синтезу метанолу на основі міді. Отриманий реакційний газ охолодили за допомогою теплообмінника і відокремили для отримання продукту у рідкій фазі і продукту у газоподібній фазі. Отриманий продукт у рідкій фазі являв собою сирий метанол, який було піддано ректифікації для отримання рафінованого метанолу. Отриманий продукт у газоподібній фазі мав співвідношення водню/вуглецю 3 і вміст COx менше 12 %, і був спрямований у колонку для промивання для видалення залишкового метанолу з водою і насичення газу 20 % вологи, а потім спрямований на блок для синтезу метану.

Блок синтезу метану складався з трьох адіабатичних реакторів синтезу метану, з'єднаних послідовно. Газ нагріли за допомогою теплообмінника до 250 °С, і спрямували у перший реактор синтезу метану. Тепло реакції синтезу метану підвищило температуру газу до 650 °С. Тепло у газі від першого реактора синтезу метану рекуперували за допомогою теплообмінника і котла-утилізатора, і отримали перегріту пару надвисокого тиску (11 МПа) як побічний продукт. Газ охолодили за допомогою теплообмінника до температури близько 250 °С, а потім спрямували на другий реактор синтезу метану. Після реакції температуру газу підвищили до 560 °С. Отриманий реакційний газ охолодили за допомогою теплообмінника до 260 °С і спрямували у третій реактор синтезу метану. Після реакції температура газу становила 370 °С, вміст CO у газі знизили до 80 пропромиле, а вміст CO₂ у газі знизили до 1,2 %. Після охолодження газу і сепарації отриманої води, було отримано продукт у газоподібній фазі (тобто синтезований природний газ), який має вміст вуглеводню 90 %.

Продукт у газоподібній фазі піддали криогенному охолодженню до -165 °С, і CH₄ та C₂ або вищі вуглеводні були відокремлені від продукту у газоподібній фазі для отримання синтезованого природного газу, який має вміст вуглеводнів понад 94 %.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб спільного виробництва метанолу і синтезованого природного газу з коксового газу, в якому зазначений спосіб включає в себе стадії:

- (1) попередньої обробки принаймні одного коксового газу;
 - (2) додавання принаймні одного вуглецевмісного газу до попередньо обробленого коксового газу для корегування співвідношення водню/вуглецю;
 - (3) стискання і сіркоочищення отриманої газової суміші з подальшим проведенням реакції синтезу метанолу;
 - (4) сепарації отриманого продукту реакції синтезу метанолу в потік з високим вмістом метанолу і потік з низьким вмістом метанолу;
 - (5) застосування до потоку з низьким вмістом метанолу реакції синтезу метану в двох або трьох реакторах синтезу метану, з'єднаних послідовно; і
 - (6) сепарації води від отриманого продукту реакції синтезу метану для отримання синтезованого природного газу;
- зазначений вуглецевмісний газ являє собою CO₂, уловлений з димового газу, який випускає установка для коксування;

де зазначений вуглецевмісний газ додають у такій кількості, щоб отримана газова суміш мала співвідношення водню/вуглецю 2,4-2,6, де зазначене співвідношення водню/вуглецю являє собою $(nH_2 - nCO_2)/(nCO + nCO_2)$, де nH_2 , nCO_2 і nCO являють собою молі H₂, CO₂ і CO, відповідно; де реакція синтезу метанолу являє собою одноразову реакцію і жодна конверсія метану не проводиться перед реакцією синтезу метанолу.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що зазначений вуглецевмісний газ додають у такій кількості, щоб отримана газова суміш мала співвідношення водню/вуглецю 2,45-2,5.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що потік з низьким вмістом метанолу піддають водному промиванню перед його спрямуванням до двох або трьох реакторів синтезу метану, з'єднаних послідовно, і промитий водою потік спрямовується у реактор синтезу метану для проведення реакції синтезу метану.

4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що використовуються три адіабатичних реактори синтезу метану, з'єднані послідовно; де температура на вході першого реактора синтезу метану становить 250-350 °С і температура на виході першого реактора синтезу метану становить 500-680 °С, а другий і третій реактори синтезу метану функціонують при температурах, нижчих, ніж температури першого реактора синтезу метану.

5. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що синтезований природний газ піддають криогенній сепарації для отримання скрапленого природного газу.

6. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що принаймні один каталізатор синтезу метанолу на основі міді використовується у реакції синтезу метанолу і принаймні один каталізатор синтезу метану на основі нікелю використовується у реакції синтезу метану.

7. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що реакцію синтезу метанолу проводять у принаймні одному реакторі з нерухомим шаром, який має набивку з принаймні одного каталізатора синтезу метанолу на основі міді, і який функціонує за таких умов: температура на вході становить 200-240 °С, тиск реакції становить 1,5-9,0 МПа і об'ємна швидкість становить 2000-12000 г⁻¹.

8. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що використовуються два реактори синтезу метану, де:

як перший реактор синтезу метану використовується реактор з нерухомим шаром з набивкою з принаймні одного каталізатора синтезу метану на основі нікелю, і який функціонує за таких умов: температура на вході становить 250-350 °С, тиск становить 1,0-8,5 МПа і об'ємна швидкість становить 2000-15000 г⁻¹;

як другий реактор синтезу метану використовується реактор з нерухомим шаром з набивкою з принаймні одного каталізатора синтезу метану на основі нікелю, і який функціонує за таких умов: температура на вході становить 250-350 °С, тиск становить 0,8-8,3 МПа і об'ємна швидкість становить 2000-10000 г⁻¹, де другий реактор синтезу метану функціонує при температурі, нижчій, ніж робоча температура першого реактора синтезу метану.

9. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що використовуються три реактори синтезу метану, де:

як перший реактор синтезу метану використовується реактор з нерухомим шаром з набивкою з принаймні одного каталізатора синтезу метану на основі нікелю, і який функціонує за таких умов: температура на вході становить 250-350 °С, тиск становить 1,0-8,5 МПа і об'ємна швидкість становить 2000-15000 г⁻¹;

як другий реактор синтезу метану використовується реактор з нерухомим шаром з набивкою з принаймні одного каталізатора синтезу метану на основі нікелю, і який функціонує за таких умов: температура на вході становить 250-350 °С, тиск становить 0,8-8,3 МПа і об'ємна швидкість становить 2000-10000 г⁻¹;

як третій реактор синтезу метану використовується реактор з нерухомим шаром з набивкою з принаймні одного каталізатора синтезу метану на основі нікелю, і який функціонує за таких умов: температура на вході становить 250-350 °С, тиск становить 0,7-8,2 МПа і об'ємна швидкість становить 2000-10000 г⁻¹,

де другий реактор синтезу метану функціонує при температурі, нижчій, ніж робоча температура першого реактора синтезу метану,

де третій реактор синтезу метану функціонує при температурі, нижчій, ніж робоча температура другого реактора синтезу метану.

10. Установка для спільного виробництва метанолу і синтезованого природного газу, причому установка використовується в комбінації з принаймні однією установкою для коксування, де зазначена установка включає в себе: (1) принаймні один блок попередньої обробки коксового газу, (2) принаймні один блок уловлювання CO₂, (3) принаймні один компресорний блок і блок сіркоочищення, (4) принаймні один блок синтезу метанолу, (5) принаймні один блок синтезу метану, і (6) необов'язково принаймні один блок криогенної сепарації;

принаймні один впускний отвір зазначеного блока попередньої обробки коксового газу з'єднаний з принаймні одним випускним отвором коксового газу зазначеної установки для коксування;

принаймні один впускний отвір зазначеного блока уловлювання CO₂ з'єднаний з принаймні одним випускним отвором димового газу зазначеної установки для коксування;

принаймні один випускний отвір зазначеного блока уловлювання CO₂ і принаймні один випускний отвір зазначеного блока попередньої обробки коксового газу з'єднані через принаймні один змішувальний пристрій з принаймні одним впускним отвором зазначеного компресорного блока і блока сіркоочищення;

принаймні один випускний отвір зазначеного компресорного блока і блока сіркоочищення з'єднаний з принаймні одним впускним отвором зазначеного блока синтезу метанолу;

принаймні один випускний отвір зазначеного блока синтезу метанолу з'єднаний через принаймні один пристрій очищення з принаймні одним впускним отвором зазначеного блока синтезу метану; і

принаймні один випускний отвір зазначеного блока синтезу метану необов'язково з'єднаний з принаймні одним впускним отвором зазначеного блока криогенної сепарації;

де зазначений реактор синтезу метанолу є принаймні одним прямоточним реактором;
де зазначена установка не містить жодного пристрою парової конверсії метану.

11. Установка за п. 10, в якій зазначений блок синтезу метанолу містить принаймні один реактор синтезу метанолу і принаймні один пристрій сепарації метанолу.

5 12. Установка за п. 11, в якій зазначений реактор синтезу метанолу має вигляд реактора з нерухомим шаром.

13. Установка за п. 11 або 12, в якій зазначений реактор синтезу метанолу має набивку з принаймні одного каталізатора синтезу метанолу на основі міді.

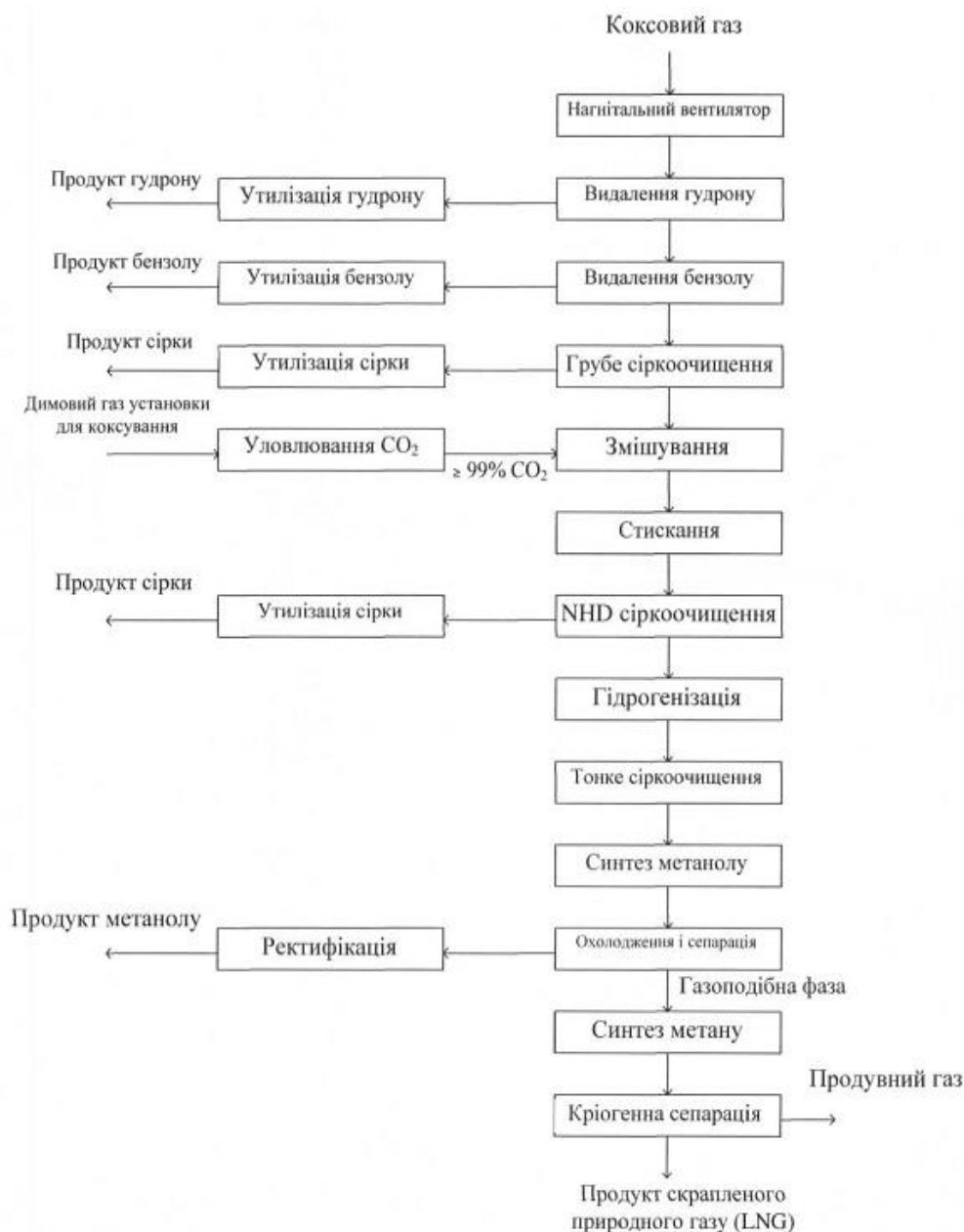
10 14. Установка за п. 11, в якій зазначений пристрій для сепарації метанолу включає в себе принаймні один газорідинний пристрій для сепарації та/або принаймні одну ректифікаційну колону.

15. Установка за п. 10, в якій зазначений блок синтезу метану містить два або три реактори синтезу метану, з'єднані послідовно, і принаймні один пристрій сепарації метану.

15 16. Установка за п. 15, в якій зазначені реактори синтезу метану мають вигляд реактора з нерухомим шаром.

17. Установка за п. 15, в якій зазначені реактори синтезу метану є ідентичними або відмінними.

18. Установка за п. 15, в якій зазначені реактори синтезу метану мають набивку з принаймні одного каталізатора синтезу метану на основі нікелю.



Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601