

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. November 2020 (19.11.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/229261 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 29/151 (2006.01) C07C 31/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/062572

(22) Internationales Anmeldedatum:
06. Mai 2020 (06.05.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2019 113 003.4
16. Mai 2019 (16.05.2019) DE

(71) Anmelder: **THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG** [DE/DE]; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen

(DE). **THYSSENKRUPP AG** [DE/DE]; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen (DE).

(72) Erfinder: **SCHULZ, Alexander**; Hammarskjöldring 75G, 60439 Frankfurt (DE). **VON WINNING, Nicolas**; Johann-Georg-Elser-Straße 2, 60438 Frankfurt (DE). **KUNZ, Sina**; An der oberen Lache 6, 65993 Frankfurt (DE).

(74) Anwalt: **THYSSENKRUPP INTELLECTUAL PROPERTY GMBH**; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,

(54) Title: METHOD AND SYSTEM FOR THE SYNTHESIS OF METHANOL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND ANLAGE ZUR SYNTHESE VON METHANOL

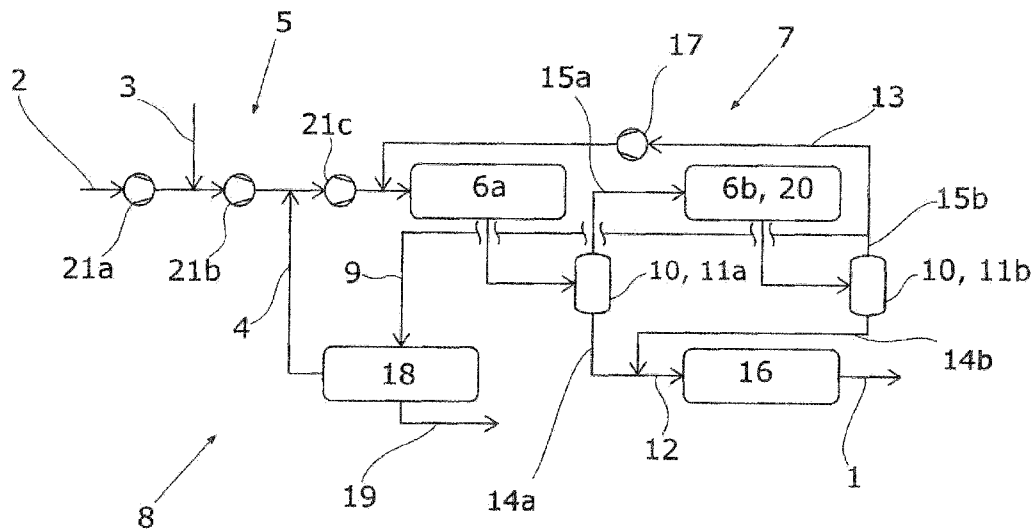


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for the synthesis of methanol (1), wherein: a CO₂ stream (2), predominantly consisting of carbon dioxide, and a H stream (3), predominantly consisting of hydrogen, is supplied to a methanol reactor assembly (7) for conversion into methanol; a residual gas stream (9) containing unreacted hydrogen is recovered from the methanol reactor assembly (7); and the unreacted hydrogen is fed back, at least in part, to the methanol reactor assembly (7). The method is characterised in that the residual gas stream (9) is supplied to a hydrogen recovery assembly (8) for recovering a return stream (4) containing the unreacted hydrogen, and in that the molar hydrogen proportion in the return stream (4) is greater than in the residual gas stream (9). The invention also relates to a corresponding system for the synthesis of methanol (1).



WO 2020/229261 A1

MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese von Methanol (1), wobei ein überwiegend aus Kohlenstoffdioxid bestehender CO₂-Strom (2) und ein überwiegend aus Wasserstoff bestehender H-Strom (3) einer Methanol-Reaktorordnung (7) zur Umwandlung in Methanol zugeführt werden, wobei ein Restgasstrom (9) mit unreaktiertem Wasserstoff aus der Methanol-Reaktorordnung (7) gewonnen wird und wobei der unreaktierte Wasserstoff zumindest teilweise zur Methanol-Reaktorordnung (7) rückgeführt wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass der Restgasstrom (9) einer Wasserstoffrückgewinnungsanordnung (8) zum Gewinnen eines Rückführungsstroms (4) mit dem unreaktierten Wasserstoff zugeführt wird und dass der molare Wasserstoffanteil in dem Rückführungsstrom (4) höher als in dem Restgasstrom (9) ist. Die Erfindung betrifft ebenso eine entsprechende Anlage zur Synthese von Methanol (1).

Verfahren und Anlage zur Synthese von Methanol

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese von Methanol gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 1 sowie eine Anlage zur Synthese von Methanol gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 15.

Die Herstellung von Methanol erfolgt durch eine exotherme Reaktion, welche als Edukte Wasserstoff und Kohlenstoffoxide vorsieht, welche einem entsprechenden Reaktor für die Methanolsynthese als Gasstrom zugeführt werden. Diese Stoffe können aus verschiedenen Quellen gewonnen werden.

Eine erste Möglichkeit besteht darin, einen kohlenstoffhaltigen Energieträgerstrom einer Dampfreformierung oder etwa einer katalytischen partiellen Oxidation zu unterziehen, sodass ein Synthesegas im Wesentlichen aufweisend Wasserstoff und Kohlenstoffoxide erhalten wird. Je nach Art des Energieträgers und Art der Erzeugung des Synthesegases werden dabei unterschiedliche Anteile von Wasserstoff und den Kohlenstoffoxiden – und damit eine unterschiedliche Stöchiometrie - im Synthesegas erreicht. Die resultierende Stöchiometrie kann dann durch verschiedene Maßnahmen wie etwa das Unterziehen einer Wassergas-Shift-Reaktion angepasst werden. Ein Vorteil dieses Ansatzes besteht darin, dass bereits der Energieträger selbst – z. B. Erdgas - regelmäßig mit einem hohen Druck bereitgestellt werden kann, sodass nach dem Gewinnen des Synthesegases nur eine vergleichsweise geringe Druckerhöhung zum Erreichen des für die Methanolsynthese erforderlichen Drucks notwendig ist.

Eine weitere Möglichkeit zum Bereitstellen der Edukte für die Synthese von Methanol besteht darin, einen Gasstrom mit einem hohen Kohlenstoffdioxidanteil und ohne Wasserstoff zu verwenden. Ein solcher Gasstrom kann etwa aus einem Rauchgas gewonnen werden, also aus einem Abgas einer Verbrennung. Ebenso könnte ein solcher Gasstrom aus einer Anlage zum Herstellen von Bioethanol erhalten werden. Da ein solches Rauchgas also keinen Wasserstoff aufweist, muss bei dieser Variante der Wasserstoff aus einer anderen Quelle bereitgestellt werden, beispielsweise aus einer Elektrolyse.

Regelmäßig wird für die Methanolsynthese das Gas mit den Edukten in einem Kreislauf zirkuliert, da üblicherweise ein einmaliger Durchgang dieses Gases durch den Reaktor nicht zu einer ausreichend weitgehenden Umsetzung in Methanol führt. Das umgesetzte Methanol wird regelmäßig durch Kondensation aus dem zirkulierenden Gas entfernt. Gleichzeitig sammeln sich durch die Zirkulation aber auch inerte Stoffe an, welche durch diese Kondensation nicht ausreichend entfernt werden können. Zur Entfernung dieser Stoffe aus dem Kreislauf ist es erforderlich, einen Teil des zirkulierenden Gases als Purgegas abzuführen, welches Purgegas dann beispielsweise verfeuert werden kann.

Die WO 2014/173452 A1, von welcher die vorliegende Erfindung als nächstkommend ausgeht, beschreibt ein solches Verfahren und eine entsprechende Anlage für die Synthese von Methanol aus einem Kohlenstoffdioxidstrom und einem separaten Wasserstoffstrom.

Ebenso zeigt die WO 2018/019875 A1 ein solches Verfahren und eine entsprechende Anlage.

Nachteilig an diesem Stand der Technik ist es, dass beim Ausschleusen von Gas auch stets Wasserstoff abgeführt wird. Dieser ausgeschleuste Wasserstoff geht somit für die Methanolsynthese verloren.

Ausgehend von diesem Stand der Technik besteht die Aufgabe der Erfindung daher darin, den Anteil an Wasserstoff im Purgegas zu verringern und somit den Verlust an für die Methanolsynthese relativ wertvollem Wasserstoff zu minimieren.

Bezogen auf ein Verfahren zur Synthese von Methanol gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 1 wird diese Aufgabe durch die Merkmale des kennzeichnenden Teils von Anspruch 1 gelöst. Bezogen auf eine Anlage zur Synthese von Methanol gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 15 wird diese Aufgabe durch die Merkmale des kennzeichnenden Teils von Anspruch 15 gelöst.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass aus einem Restgas eines Methanolreaktors vor seinem Abführen Wasserstoff zurückgewonnen werden kann und der zurückgewonnene Wasserstoff dann zur Methanolsynthese zurückgeführt

werden kann. Auf diese Weise kann der Wasserstoff für die Methanolsynthese genutzt werden und wird nicht bloß verfeuert.

Das vorschlagsgemäße Verfahren dient der Synthese von Methanol, wobei ein überwiegend aus Kohlenstoffdioxid bestehender CO₂-Strom und ein überwiegend aus Wasserstoff bestehender H-Strom einer Methanol-Reaktorordnung zur Umwandlung in Methanol zugeführt werden. Dass der CO₂-Strom überwiegend aus Kohlenstoffdioxid besteht bedeutet, dass der molare Anteil von Kohlenstoffdioxid des CO₂-Stroms mindestens 50% beträgt. Vorzugsweise beträgt der molare Anteil von Kohlenstoffdioxid des CO₂-Stroms mindestens 95 % und insbesondere mindestens 99 %. Dass der H-Strom überwiegend aus Wasserstoff besteht bedeutet entsprechend, dass der molare Anteil von Wasserstoff des H-Stroms mindestens 50% beträgt. Vorzugsweise beträgt der molare Anteil von Wasserstoff des H-Stroms mindestens 95 % und insbesondere mindestens 99 %. Die Umwandlung der zugeführten Stoffe in Methanol ist regelmäßig nicht vollständig.

Bei dem vorschlagsgemäßen Verfahren wird ein Restgasstrom mit unreaktiertem Wasserstoff aus der Methanol-Reaktorordnung gewonnen und der unreaktierte Wasserstoff zumindest teilweise zur Methanol-Reaktorordnung rückgeführt. Der Restgasstrom kann neben dem unreaktierten Wasserstoff auch unreaktiertes Kohlenstoffdioxid sowie in der Methanol-Reaktorordnung insbesondere durch die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion entstandenes Kohlenstoffmonoxid aufweisen. Ebenso kann der Restgasstrom für die Methanolsynthese inerte Bestandteile wie Stickstoff, Methan und Edelgase sowie Nebenprodukte wie Dimethylether aufweisen. Bevorzugt ist, dass die Methanol-Reaktorordnung von einer Anlage zur Synthese von Methanol umfasst ist.

Das vorschlagsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass der Restgasstrom einer Wasserstoffrückgewinnungsanordnung zum Gewinnen eines Rückführungsstroms mit dem unreaktierten Wasserstoff zugeführt wird. Das vorschlagsgemäße Verfahren ist weiter dadurch gekennzeichnet, dass der Rückführungsstrom überwiegend aus Wasserstoff besteht. Das bedeutet, dass der molare Anteil von Wasserstoff im Rückführungsstrom mindestens 50 % beträgt. Vorzugsweise beträgt der molare Anteil von Wasserstoff im Rückführungsstrom mindestens 95 % und insbesondere mindestens 99 %. Bevorzugt ist ebenso, dass

der molare Wasserstoffanteil in dem Rückführungsstrom höher als in dem Restgasstrom ist. Es findet durch die Wasserstoffrückgewinnungsanordnung eine Anreicherung von Wasserstoff statt. Vorzugsweise umfasst die Anlage zur Synthese von Methanol die Wasserstoffrückgewinnungsanordnung.

Bevorzugt ist, dass aus der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung auch ein Purgestrom erhalten wird, welcher Purgestrom vorzugsweise einen niedrigeren molaren Wasserstoffanteil aufweist als der Restgasstrom. Auf diese Weise wird anteilig mehr Wasserstoff rückgeführt als durch den Purgestrom abgeführt. Grundsätzlich kann der Purgestrom zu einer beliebigen weiteren Verwendung abgeführt werden. So kann der Purgestrom zu einer Fackel oder zu einer katalytischen Nachverbrennung geleitet werden.

Bevorzugt ist es, dass der Purgestrom als Brennstoff einer Verfeuerungsvorrichtung einer chemischen Anlage zum Gewinnen eines Stoffs zugeführt wird. Der gewonnene Stoff ist ein anderer Stoff als Methanol. Bei dieser chemischen Anlage handelt es sich vorzugsweise um eine zusätzliche Anlage gegenüber der Anlage zur Synthese von Methanol. Diese chemische Anlage kann aber gemeinsame Vorrichtungen mit der vorschlagsgemäßen Anlage zur Synthese von Methanol aufweisen, und zwar insbesondere die Wasserstoffrückgewinnungsanordnung. Ebenso vorzugsweise handelt es sich bei dieser chemischen Anlage handelt um eine Anlage zum Gewinnen eines Stoffs aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Ausgangsstrom. Alternativ oder zusätzlich ist die chemische Anlage zum Gewinnen eines kohlenwasserstoffhaltigen Produktstroms eingerichtet. Die Energie aus der Verfeuerungsvorrichtung der chemischen Anlage kann für einen im Grunde beliebigen Zweck verwendet werden. Bevorzugt ist, dass die Energie aus der Verfeuerungsvorrichtung in der chemischen Anlage zum Aufheizen eines Prozessstroms und/oder zur Dampferzeugung verwendet wird. Bei der chemischen Anlage kann es sich insbesondere um einen Steamcracker, eine Wasserstoffanlage oder eine Dehydrierungsanlage handeln.

Eine bevorzugte Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass der Rückführungsstrom als H-Strom der Methanol-Reaktorordnung zugeführt wird. Auf diese Weise kann der Rückführungsstrom den Wasserstoff für die Methanolsynthese überwiegend oder sogar vollständig

bereitstellen. Dies ist insbesondere dann möglich, wenn der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung nicht nur der Restgasstrom zugeführt wird, sondern auch ein oder mehrere weitere wasserstoffhaltige Ströme. Der Rückführungsstrom kann dann den Wasserstoff aller dieser wasserstoffhaltigen Ströme aufweisen. Hier kann es sein, dass die Wasserstoffrückgewinnungsanordnung von der chemischen Anlage umfasst ist. In so einem Fall kann also ein regelmäßig relativ kleiner Anteil von Wasserstoff aus der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung der chemischen Anlage, welche ja einem anderen Zweck als der Synthese von Methanol dient, für die Synthese von Methanol abgezweigt werden.

Insbesondere kann es sein, dass ein wasserstoffhaltiger Frischgasstrom der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung zum Gewinnen des Rückführungsstroms zugeführt wird. Der wasserstoffhaltige Frischgasstrom, kann insbesondere von einer Wasserstoffgewinnungsanordnung, also einer Anlage zum Gewinnen eines Wasserstoffstroms, erhalten werden. Die Wasserstoffgewinnungsanordnung kann von der chemischen Anlage umfasst sein. Auf diese Weise findet eine Doppelnutzung auch für das Gewinnen des Wasserstoffs statt.

Es kann aber auch sein, dass zusätzlich zu dem Wasserstoff aus dem Rückführungsstrom ein Frischgasstrom an Wasserstoff der Methanol-Reaktorordnung zugeführt wird. Eine entsprechende weitere bevorzugte Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass der H-Strom ein Frischgasstrom aus einer Wasserstoffgewinnungsanordnung ist und dass der Rückführungsstrom zusätzlich zum H-Strom zur Methanol-Reaktorordnung zur Umwandlung in Methanol rückgeführt wird. Dieser Ansatz verringert die Anforderungen an die Verarbeitungskapazität der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung. Die Wasserstoffgewinnungsanordnung kann eine Anlage zum Gewinnen von Wasserstoff durch Elektrolyse umfassen. Bevorzugt umfasst die Anlage zur Synthese von Methanol die Wasserstoffgewinnungsanordnung. Es kann aber auch die chemische Anlage die Wasserstoffgewinnungsanordnung umfassen.

Grundsätzlich kann die Wasserstoffrückgewinnungsanordnung die Wasserstoffrückgewinnung nach einem beliebigen technischen Prinzip

durchführen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, dass die Wasserstoffrückgewinnungsanordnung eine Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung (PSA) aufweist. Insbesondere kann es sein, dass die Wasserstoffrückgewinnungsanordnung eine Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung zum Gewinnen des Rückführungsstroms aus dem Restgasstrom aufweist. Ebenso kann die Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung zum Gewinnen des Purgestroms eingerichtet sein. Eine solche Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung erreicht einen sehr hohen Reinheitsgrad im Rückführungsstrom und ist mit einem vergleichsweise geringen Druckabfall verbunden, sodass der Rückführungsstrom für die Methanolsynthese nur in geringem Maße wieder druckerhöht werden muss. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens sieht vor, dass die Wasserstoffrückgewinnungsanordnung eine weitere Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung (PSA) aufweist und dass die weitere Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung der Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung prozesstechnisch nachgeschaltet ist. In diesem Fall kann ein Abstrom der Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung der weiteren Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung zum Gewinnen eines weiteren Rückführungsstroms mit Wasserstoff aus dem Abstrom eingerichtet sein, wobei der weitere Rückführungsstrom der Methanol-Reaktorordnung zur Umwandlung in Methanol zugeführt wird

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, dass die Wasserstoffrückgewinnungsanordnung eine Membranvorrichtung aufweist. Insbesondere kann es sein, dass die Wasserstoffrückgewinnungsanordnung eine Membranvorrichtung zum Gewinnen des Rückführungsstroms aus dem Restgasstrom aufweist. Vorzugsweise ist die Membranvorrichtung zum Abtrennen von Wasserstoff eingerichtet.

Möglich ist aber auch, verschiedene Arten der Wasserstoffrückgewinnung in der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung zu kombinieren. So sieht eine bevorzugte Variante vor, dass der Restgasstrom der Membranvorrichtung zum Gewinnen eines Membran-Wasserstoff-Stroms und eines Membran-Reststroms zugeführt wird und dass der Membran-Reststrom der Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung zum Gewinnen eines PSA-Wasserstoff-Stroms zugeführt wird. In so einem Fall kann

entweder der Membran-Wasserstoff-Strom oder der PSA-Wasserstoff-Strom den Rückführungsstrom und der jeweils andere Strom den weiteren Rückführungsstrom bilden, wobei der weitere Rückführungsstrom der Methanol-Reaktorordnung zur Umwandlung in Methanol zugeführt wird. Es können auch beide Rückführungsströme der Methanol-Reaktorordnung zur Umwandlung in Methanol zugeführt werden. Es können aber auch der Membran-Wasserstoff-Strom und der PSA-Wasserstoff-Strom zu dem Rückführungsstrom zusammengeführt werden.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, dass der Membran-Wasserstoff-Strom aus einer Niederdruckseite der Membranvorrichtung erhalten wird und dass der Membran-Reststrom aus einer Hochdruckseite der Membranvorrichtung erhalten wird. Es kann also sein, dass der Membran-Wasserstoff-Strom mit einem niedrigeren Druck als der Membran-Reststrom erhalten wird.

Neben dem Rückführungsstrom können auch weitere Ströme zu der Methanol-Reaktorordnung rückgeführt werden. Eine bevorzugte Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass ein Recyclestrom mit weiterem unreaktiertem Restgas der Methanol-Reaktorordnung zur Methanol-Reaktorordnung zur teilweisen Umwandlung in Methanol rückgeführt wird. Es handelt sich dabei um unreaktiertes Restgas zusätzlich zu dem unreaktierten Restgas des Restgasstroms. Bevorzugt ist dabei, dass der Recyclestrom vor Rückführung zur Methanol-Reaktorordnung durch eine Recycle-Kompressorordnung druckerhöht wird. Auf diese Weise findet eine Rezirkulation auch des Kohlenstoffdioxids und ggf. des in der Methanol-Reaktorordnung entstandenen Kohlenstoffmonoxids statt. Vorzugsweise umfasst die Anlage zur Synthese von Methanol die Recycle-Kompressorordnung.

Die Recycle-Kompressorordnung kann auch zur Druckerhöhung des Rückführungsstroms verwendet werden. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens ist daher dadurch gekennzeichnet, dass der Rückführungsstrom dem Recyclestrom zugeführt wird. Insbesondere kann der Rückführungsstrom dem Recyclestrom vor Druckerhöhung durch die Recycle-Kompressorordnung zugeführt werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, dass die Methanol-Reaktorordnung eine Methanol-Trennanordnung zum Gewinnen des Restgasstroms und eines Rohmethanolstroms umfasst. Ebenso ist bevorzugt, dass der Recyclestrom aus der Methanol-Trennanordnung gewonnen wird. Der Restgasstrom kann aus der Methanol-Trennanordnung dadurch gewonnen werden, dass der Restgasstrom aus dem Recyclestrom abgezweigt wird.

Eine bevorzugte Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens sieht vor, dass der Rohmethanolstrom einer Destillation zum Gewinnen des Methanols zugeführt wird. Vorzugsweise umfasst die Anlage zur Synthese von Methanol die Destillation.

Grundsätzlich kann es sein, dass die Methanol-Reaktorordnung nur eine einzelne Reaktorstufe oder auch nur einen einzelnen Reaktor für die Methanolsynthese umfasst. Innerhalb einer einzelnen Reaktorstufe können mehrere Reaktoren für die Methanolsynthese prozesstechnisch parallel geschaltet sein. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, dass die Methanol-Reaktorordnung eine Vielzahl von prozesstechnisch hintereinander geschalteten Reaktorstufen zur Methanolsynthese aufweist. Dabei ist es nicht erforderlich, dass die Reaktorstufen prozesstechnisch unmittelbar aufeinander folgen.

In Entsprechung zu der Vielzahl der Reaktorstufen kann auch die Methanol-Trennanordnung mehrstufig ausgebildet sein. So ist es bevorzugt, dass die Methanol-Trennanordnung eine Vielzahl von Methanol-Trennvorrichtungen aufweist, wobei jeweils eine Methanol-Trennvorrichtung der Vielzahl von Methanol-Trennvorrichtungen einer Reaktorstufe der Vielzahl von Reaktorstufen prozesstechnisch nachgeschaltet ist. Anders ausgedrückt ist jede Methanol-Trennvorrichtung prozesstechnisch nach einer einzelnen der Reaktorstufen und, falls es sich nicht um die prozesstechnisch letztgeschaltete Reaktorstufe handelt, vor der nachfolgenden Reaktorstufe geschaltet. Indem nach jeder einzelnen Reaktorstufe Methanol und Wasser entfernt wird, kann das Reaktionsgleichgewicht für die jeweils nachfolgende Reaktorstufe verbessert werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass aus den Methanol-Trennvorrichtungen der Vielzahl von Methanol-Trennvorrichtungen jeweils ein Rohmethanol-Teilstrom und ein Stufen-Restgasstrom mit unreaktiertem Wasserstoff gewonnen wird. Der Stufen-Restgasstrom kann auch Kohlenstoffmonoxid, Stickstoff, Methan, Edelgase und/oder weitere Bestandteile aufweisen. Ebenso kann der Stufen-Restgasstrom auch unreaktiertes Kohlenstoffdioxid aufweisen. Insbesondere kann es sein, dass bis zu einer zuletzt geschalteten Reaktorstufe der Vielzahl von Reaktorstufen der Stufen-Restgasstrom einer der Methanol-Trennvorrichtung jeweils prozesstechnisch nachgeschalteten Reaktorstufe zugeführt wird. Anders ausgedrückt findet nach jeder Reaktorstufe zunächst die Abtrennung von Methanol statt und das verbliebene Restgas wird, der jeweils nächsten Reaktorstufe zugeführt, sofern eine solche nächste Reaktorstufe vorhanden ist. Bevorzugt ist weiter, dass die Rohmethanol-Teilströme zu dem Rohmethanolstrom zusammengeführt werden.

Grundsätzlich können die Reaktorstufen Reaktoren beliebiger Art aufweisen. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Reaktorstufen zur Methanolsynthese einen isothermen Reaktor aufweist oder aus einem isothermen Reaktor besteht. Insbesondere kann es sein, dass alle Reaktorstufen zur Methanolsynthese jeweils einen isothermen Reaktor aufweisen oder jeweils aus einem isothermen Reaktor bestehen.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, dass der CO₂-Strom und der H₂-Strom, vorzugsweise auch der Rückführungsstrom, einer ersten Reaktorstufe der Vielzahl von Reaktorstufen zugeführt werden. Bevorzugt ist ebenso, dass der druckerhöhte Recyclestrom der ersten Reaktorstufe zugeführt wird.

Eine bevorzugte Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass der Restgasstrom aus einer Methanol-Trennvorrichtung gewonnen wird, welche prozesstechnisch einer Restgasgewinnungs-Reaktorstufe nachgeschaltet ist, wobei die Restgasgewinnungs-Reaktorstufe der ersten Reaktorstufe prozesstechnisch nachgeschaltet ist. Anders ausgedrückt ist hier

vorgesehen, dass der Restgasstrom nach einer bestimmten Reaktorstufe gewonnen wird, welche hier als Restgasgewinnungs-Reaktorstufe bezeichnet wird. Diese Restgasgewinnungs-Reaktorstufe ist der ersten Reaktorstufe nachgeschaltet, es handelt sich also um eine andere als die erste Reaktorstufe. Speziell wird der Restgasstrom aus derjenigen Methanol-Trennvorrichtung gewonnen, welche prozesstechnisch genau auf diese Restgasgewinnungs-Reaktorstufe folgt. Vorzugsweise ist die Restgasgewinnungs-Reaktorstufe unter der Vielzahl der Reaktorstufen prozesstechnisch zuletzt geschaltet. Anders ausgedrückt ist die letzte Reaktorstufe die Restgasgewinnungs-Reaktorstufe.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass der CO₂-Strom und der H-Strom, vorzugsweise auch der Rückführungsstrom, vor Zuführung zu der Methanol-Reaktorordnung durch eine Einsatzgaskompressorordnung druckerhöht werden. Grundsätzlich kann die Einsatzgaskompressorordnung einstufig ausgebildet sein, sodass die Einsatzgaskompressorordnung nur eine einzelne Kompressorstufe aufweist. Vorzugsweise werden der CO₂-Strom und der H-Strom, vorzugsweise auch der Rückführungsstrom, durch die Einsatzgaskompressorordnung auf einen Synthesedruck zwischen 50 bar und 80 bar druckerhöht.

Bevorzugt ist, dass die Einsatzgaskompressorordnung eine Vielzahl von prozesstechnisch hintereinander geschalteten Kompressorstufen zur Druckerhöhung aufweist. Vorzugsweise weist die Einsatzgaskompressorordnung vier Kompressorstufen auf. Eine solche Mehrstufigkeit ermöglicht es, dass bestimmte Ströme, welche mit einem höheren Druck bereitgestellt werden können, nicht alle Kompressorstufen durchlaufen müssen. Bei der Vielzahl von Kompressorstufen kann es sich um eine Vielzahl von Kompressorstufen eines einzelnen Kompressors handeln, sodass die Vielzahl von Kompressorstufen eine gemeinsame Welle aufweist. Ebenso kann die Vielzahl von Kompressorstufen aber auch durch eine Vielzahl von einzelnen Kompressoren gebildet werden.

So ist insbesondere bevorzugt, dass der H-Strom zwischen anderen Kompressorstufen der Vielzahl von Kompressorstufen der Einsatzgaskompressorordnung zur Druckerhöhung zugeführt wird als der CO₂-Strom. Dies bietet sich an, wenn der H-Strom mit einem anderen Druck

bereitgestellt wird als der CO₂-Strom. Möglich ist aber auch, dass der H-Strom zwischen denjenigen Kompressorstufen der Vielzahl von Kompressorstufen zur Druckerhöhung zugeführt wird, zwischen denen auch der CO₂-Strom zugeführt wird. Dies ist vorteilhaft, wenn der H-Strom mit dem gleichen Druck bereitgestellt wird wie der CO₂-Strom. Ebenso kann es sein, dass der Rückführungsstrom zwischen anderen Kompressorstufen der Vielzahl von Kompressorstufen der Einsatzgaskompressoranordnung zur Druckerhöhung zugeführt wird als der weitere Rückführungsstrom. Vorzugsweise umfasst die Anlage zur Synthese von Methanol die Einsatzgaskompressoranordnung.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des vorschlagsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, dass der CO₂-Strom im Wesentlichen aus Kohlenstoffdioxid besteht. Alternativ oder zusätzlich kann es sein, dass der H-Strom im Wesentlichen aus Wasserstoff besteht.

Die vorschlagsgemäße Anlage dient der Synthese von Methanol und weist eine Methanol-Reaktorordnung auf, welcher ein überwiegend aus Kohlenstoffdioxid bestehender CO₂-Strom und ein überwiegend aus Wasserstoff bestehender H-Strom zur teilweisen Umwandlung in Methanol zugeführt werden.

Bei der vorschlagsgemäßen Anlage wird ein Restgasstrom mit unreaktiertem Wasserstoff aus der Methanol-Reaktorordnung gewonnen und der unreaktierte Wasserstoff des Restgasstroms zumindest teilweise zur Methanol-Reaktorordnung rückgeführt.

Die vorschlagsgemäße Anlage ist dadurch gekennzeichnet, dass die Anlage eine Wasserstoffrückgewinnungsanordnung aufweist, welcher der Restgasstrom zum Gewinnen eines Rückführungsstroms mit dem unreaktierten Wasserstoff zugeführt wird und dass der molare Wasserstoffanteil in dem Rückführungsstrom höher als in dem Restgasstrom ist.

Merkmale, Vorteile und Eigenschaften der vorschlagsgemäßen Anlage entsprechen den Merkmalen, Vorteilen und Eigenschaften des vorschlagsgemäßen Verfahrens und umgekehrt.

Weitere Einzelheiten, Merkmale, Ziele und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden nachfolgend anhand der nur Ausführungsbeispiele wiedergebenden Zeichnung erläutert. In der Zeichnung zeigt

Fig. 1 schematisch das Fließbild einer Anlage zur Ausführung des vorschlagsgemäßen Verfahrens gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel,

Fig. 2 schematisch das Fließbild einer Anlage zur Ausführung des vorschlagsgemäßen Verfahrens gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel,

Fig. 3 schematisch das Fließbild einer Anlage zur Ausführung des vorschlagsgemäßen Verfahrens gemäß einem dritten Ausführungsbeispiel,

Fig. 4 schematisch das Fließbild einer Anlage zur Ausführung des vorschlagsgemäßen Verfahrens gemäß einem vierten Ausführungsbeispiel,

Fig. 5 schematisch das Fließbild einer Anlage zur Ausführung des vorschlagsgemäßen Verfahrens gemäß einem fünften Ausführungsbeispiel und

Fig. 6 schematisch das Fließbild einer Anlage zur Ausführung des vorschlagsgemäßen Verfahrens gemäß einem sechsten Ausführungsbeispiel.

Die in der Fig. 1 gezeigte Anlage gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel der vorschlagsgemäßen Anlage dient der Synthese von Methanol 1 und kann gemäß dem vorschlagsgemäßen Verfahren betrieben werden.

Ein im Wesentlichen aus Kohlenstoffdioxid bestehender CO₂-Strom 2, ein im Wesentlichen aus Wasserstoff bestehender H-Strom 3 und ein ebenfalls im Wesentlichen aus Wasserstoff bestehender Rückführungsstrom 4 werden durch

eine Einsatzgaskompressoranordnung 5 druckerhöht und anschließend einer ersten Reaktorstufe 6a einer Methanol-Reaktorordnung 7 zugeführt.

Diese Einsatzgaskompressoranordnung 5 ist mehrstufig ausgebildet. Zur Vereinfachung ist die Einsatzgaskompressoranordnung 5 hier mit drei prozesstechnisch hintereinander geschalteten Kompressorstufen 21a-c eines einzelnen Kompressors dargestellt, wobei regelmäßig eine Einsatzgaskompressoranordnung 5 vier Kompressorstufen aufweisen kann. Erkennbar ist, dass der CO₂-Strom 2, der H-Strom 3 und der Rückführungsstrom 4 vor einer jeweils unterschiedlichen Kompressorstufe 21a-c zugeführt werden. Der CO₂-Strom 2 wird drucklos zugeführt, weswegen er zum Erreichen des für die Methanolsynthese angestrebten Drucks durch alle Kompressorstufen 21a-c der Einsatzgaskompressoranordnung 5 druckerhöht werden soll und er folglich bereits der ersten Kompressorstufe 21a zugeführt wird. Der H-Strom 3 wird mit einem etwas höheren Druck zugeführt und wird daher prozesstechnisch nach der ersten Kompressorstufe 21a und vor der zweiten Kompressorstufe 21b zugeführt. Der Rückführungsstrom 4 schließlich wird mit dem höchsten Druck zugeführt und daher prozesstechnisch zwischen der zweiten Kompressorstufe 21b und der dritten Kompressorstufe 21c.

Ebenso der ersten Reaktorstufe 6a zugeführt wird ein Recyclestrom 13. In dieser ersten Reaktorstufe 6a, welche aus einem einzelnen isothermen Reaktor besteht, findet eine teilweise Umwandlung des Kohlenstoffdioxids und des Wasserstoffs in Methanol statt.

Der CO₂-Strom 2 wird aus dem Rauchgas eines hier nicht dargestellten Kraftwerks gewonnen. Der H-Strom 3 wird aus einer hier ebenfalls nicht dargestellten Elektrolyse-Anlage zum Gewinnen von Wasserstoff gewonnen, wobei der H-Strom 3 in diesem Beispiel auch drucklos anfallen könnte. Denkbar ist aber auch, dass der H-Strom 3 mit einem niedrigeren Druck als der CO₂-Strom 2 bereitgestellt wird, in welchem Fall die Zuführung zu den Kompressorstufen 21a-c getauscht würde. Der Rückführungsstrom 4 wird aus einer Wasserstoffrückgewinnungsanordnung 8 der Anlage gewonnen, welcher zu diesem Zweck ein Restgasstrom 9 aus der Methanol-Reaktorordnung 7 zugeführt wird,

welcher unreaktierte Edukte der Methanolsynthese und daher insbesondere unreaktierten Wasserstoff aufweist.

Der ersten Reaktorstufe 6a prozesstechnisch nachgeschaltet, wenn auch nicht unmittelbar, ist eine zweite Reaktorstufe 6b der Methanol-Reaktorordnung 7, welche zweite Reaktorstufe 6b hier ebenfalls aus einem einzelnen isothermen Reaktor besteht. Die Methanol-Reaktorordnung 7 weist eine Methanol-Trennanordnung 10 auf, welche durch Kondensation von Rohmethanol zum Gewinnen des Restgasstroms 9 und eines Rohmethanolstroms 12 eingerichtet ist. Die Methanol-Trennanordnung 10 wiederum besteht hier aus einer ersten Methanol-Trennvorrichtung 11a, welche prozesstechnisch zwischen der ersten Reaktorstufe 6a und der zweiten Reaktorstufe 6b geschaltet ist und einer zweiten Methanol-Trennvorrichtung 11b, welche prozesstechnisch der zweiten Reaktorstufe 6b nachgeschaltet ist.

Das Gasmisch mit Methanol und unreaktiertem Restgas aus der ersten Reaktorstufe 6a wird der ersten Methanol-Trennvorrichtung 11a zugeführt und aus dieser Methanol-Trennvorrichtung 11a ein erster Rohmethanol-Teilstrom 14a, im Wesentlichen bestehend aus Rohmethanol, sowie ein erster Stufen-Restgasstrom 15a mit den unreaktierten Restgasen aus der ersten Reaktorstufe 6a gewonnen. Der erste Stufen-Restgasstrom 15a wird der zweiten Reaktorstufe 6b zur Methanolsynthese zugeführt. Entsprechend wird das Gasmisch aus der zweiten Reaktorstufe 6b der zweiten Methanol-Trennvorrichtung 11b zugeführt und aus dieser ein zweiten Rohmethanol-Teilstrom 14b und ein zweiter Stufen-Restgasstrom 15b gewonnen. Der erste Rohmethanol-Teilstrom 14a und der zweite Rohmethanol-Teilstrom 14b werden zu dem Rohmethanolstrom 12 zusammengeführt, welcher wiederum zum Erhalten des Methanols 1 einer Destillation 16 zugeführt wird.

Der zweite Stufen-Restgasstrom 15b wird in den Restgasstrom 9, welcher ja der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung 8 zugeführt wird, und den Recyclestrom 13 aufgeteilt. Auf diese Weise werden sowohl der Restgasstrom 9 als auch der Recyclestrom 13 aus der Methanol-Trennanordnung 10 gewonnen. Der Recyclestrom 13 wird einer Recycle-Kompressorordnung 17 zur Druckerhöhung und dann der ersten Reaktorstufe 6a zugeführt. Da hier also der Restgasstrom 9

der zweiten Reaktorstufe 6b unmittelbar nachgelagert gewonnen wird, kann die zweite Reaktorstufe 6b als Restgasgewinnungs-Reaktorstufe 20 bezeichnet werden.

Im Ausführungsbeispiel der Fig. 1 ist die Wasserstoffrückgewinnungsanordnung 8 eine Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung 18, welche den Rückführungsstrom 4 aus dem Restgasstrom 9 gewinnt. Ebenso wird ein Purgestrom 19 erhalten, welcher einer hier nicht dargestellten Verfeuerungsvorrichtung einer separaten chemischen Anlage zugeführt und dort verbrannt wird. Die Zusammensetzung des Purgestroms 19 entspricht im Wesentlichen der Zusammensetzung des Restgasstroms 9 abzüglich des Rückführungsstroms 4. Der durch den Rückführungsstrom 4 wieder zur Methanol-Reaktorordnung 7 geführte Wasserstoff wird nicht mit dem Purgestrom 19 verfeuert, sondern steht für die Methanolsynthese zur Verfügung.

Die in der Fig. 2 gezeigte Anlage gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel der vorschlagsgemäßen Anlage kann gemäß dem vorschlagsgemäßen Verfahren betrieben werden. Dieses Ausführungsbeispiel entspricht grundsätzlich dem ersten Ausführungsbeispiel der Fig. 1, jedoch wird der Rückführungsstrom 4 aus der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung 8 nicht durch die Einsatzgaskompressorordnung 5 vor Zuführung zu der ersten Reaktorstufe 6a druckerhöht. Vielmehr wird der Rückführungsstrom 4 dem Recyclestrom 13 zugeführt. Diese Zuführung erfolgt der Recycle-Kompressorordnung 17 prozesstechnisch vorgelagert, sodass der Rückführungsstrom 4 gemeinsam mit dem Recyclestrom 13 durch die Recycle-Kompressorordnung 17 druckerhöht wird. Gegenüber dem Ausführungsbeispiel der Fig. 1 wird auf diese Weise erstens die Einsatzgaskompressorordnung 5 entlastet. Ebenso kann es sein, dass der Druck des Rückführungsstroms 4 nahe an dem Druck des Recyclestroms 13 ist, sodass dieser nur geringfügig entspannt werden muss, und daher eine Zusammenführung des Rückführungsstroms 4 mit dem Recyclestrom 13 günstiger ist als eine Zuführung des Rückführungsstroms zur Einsatzgaskompressorordnung 5.

Die in der Fig. 3 gezeigte Anlage gemäß einem dritten Ausführungsbeispiel der vorschlagsgemäßen Anlage kann gemäß dem vorschlagsgemäßen Verfahren

betrieben werden. Dieses Ausführungsbeispiel entspricht ebenfalls grundsätzlich dem ersten Ausführungsbeispiel der Fig. 1, jedoch besteht die Wasserstoffrückgewinnungsanordnung 8 hier aus einer Membranvorrichtung 22 zum Gewinnen des Rückführungsstroms 4 und des Purgestroms 19. Insbesondere wenn ein größerer Druckabfall des Rückführungsstroms 4 gegenüber dem Restgasstrom 9 in Kauf genommen wird – was grundsätzlich durch die Druckerhöhung der Einsatzgaskompressoranordnung 5 kompensiert werden kann – kann ein besonders hoher Anteil des Wasserstoffs in dem Restgasstrom 9 durch den Rückführungsstrom 4 zurückgewonnen werden. Entsprechend ist der Verlust an Wasserstoff in dem Purgestrom 19 gering.

Die in der Fig. 4 gezeigte Anlage gemäß einem vierten Ausführungsbeispiel der vorschlagsgemäßen Anlage geht von dem dritten Ausführungsbeispiel der Fig. 3 aus und kann ebenfalls gemäß dem vorschlagsgemäßen Verfahren betrieben werden. Hier umfasst die Wasserstoffrückgewinnungsvorrichtung 8 sowohl eine Membranvorrichtung 22 als auch eine Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung 18. Speziell wird der Restgasstrom 9 der Membranvorrichtung 22 zugeführt. Aus der Membranvorrichtung 22 wird ein mit Wasserstoff angereicherter Membran-Wasserstoff-Strom 23 und ein entsprechend wasserstoffarmer Membran-Reststrom 24 gewonnen. Der Membran-Reststrom 24 wird der Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung 18 zugeführt, sodass aus dieser wiederum ein im Wesentlichen aus Wasserstoff bestehender PSA-Wasserstoff-Strom 25 und der Purgestrom 19 erhalten wird. Der PSA-Wasserstoff-Strom 25 wird hier mit dem Membran-Wasserstoff-Strom 23 zum Rückführungsstrom 4 zusammengeführt. Es wäre aber auch möglich, nur den Membran-Wasserstoff-Strom 23 als Rückführungsstrom 4 und den PSA-Wasserstoff-Strom 25 separat als weiteren Rückführungsstrom zur Einsatzgaskompressoranordnung 5 zu führen. In diesem Fall könnten der Membran-Wasserstoff-Strom 23 und der PSA-Wasserstoff-Strom 25 wegen ihres unterschiedlichen Drucks vor jeweils unterschiedlichen Kompressorstufen 21a-c zugeführt werden. Dadurch, dass auf diese für das vierte Ausführungsbeispiel beschriebene Weise die Membranvorrichtung 22 der Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung 18 vorgeschaltet ist, wird die Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung 18 so weit entlastet, dass kleiner ausgelegt werden kann. Insgesamt kann somit ein sehr hoher Anteil des Wasserstoffs im Restgasstrom 9 zurückgeführt werden.

Die in der Fig. 5 gezeigte Anlage gemäß einem fünften Ausführungsbeispiel der vorschlagsgemäßen Anlage kann gemäß dem vorschlagsgemäßen Verfahren betrieben werden und geht prinzipiell von dem ersten Ausführungsbeispiel der Fig. 1 aus, wobei – wie noch genauer beschrieben wird – der H-Strom 3 nicht aus einer Elektrolyse erhalten wird. Jedoch wird hier die als Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung 18 ausgebildete Wasserstoffrückgewinnungsanordnung 8 auch für den wasserstoffhaltigen Frischgasstrom 26 verwendet, welcher Frischgasstrom 26 aus einer Wasserstoffgewinnungsanordnung 27 gewonnen wird. Die Wasserstoffgewinnungsanordnung 27 besteht aus einem Dampfreformer 28, welchem ein Erdgasstrom 31 zugeführt wird und aus welchem ein Synthesegasstrom 32 mit Kohlenstoffoxiden und Wasserstoff gewonnen wird. Dieser Synthesegasstrom 32 wird zur Erhöhung des Wasserstoffanteils einem Reaktor 29 der Wasserstoffgewinnungsanordnung 27 für die Wassergas-Shift-Reaktion zugeführt, aus welchem Reaktor 29 dann der Frischgasstrom 26 erhalten wird. Das Purgegas 19 aus der Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung 18 kann dann zusammen mit einem Brenngas 30 zum Betreiben des Dampfreformers 28 verwendet werden. Abweichend von den Ausführungsbeispiel der Fig. 1 bis 4 sind die Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung 18 sowie die bei diesem Ausführungsbeispiel hinzugekommene Wasserstoffgewinnungsanordnung 27 auch Teil einer chemischen Anlage 33, wobei die Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung 18 Teil dieser chemischen Anlage 33 und Teil der vorschlagsgemäßen Anlage zur Synthese von Methanol ist.

Durch die gemeinsame Verwendung der Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung 18 bildet der Rückführungsstrom 4 aus der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung 8 den H-Strom 3, sodass also der Rückführungsstrom 4 als H-Strom 3 der Methanol-Reaktorordnung 7 zugeführt wird. Wie in der Fig. 5 dargestellt bildet nur ein Teil des aus der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung 8 gewonnenen Wasserstoffs den Rückführungsstrom 4 und der weitere Wasserstoff kann einer Verwendung in der chemischen Anlage 33 zugeführt werden.

Die in der Fig. 6 gezeigte Anlage gemäß einem sechsten Ausführungsbeispiel der vorschlagsgemäßen Anlage schließlich kann ebenfalls gemäß dem vorschlagsgemäßen Verfahren betrieben werden und geht von dem fünften

Ausführungsbeispiel aus. Jedoch weist die Wasserstoffrückgewinnungsanordnung 8 hier, ähnlich wie bei dem vierten Ausführungsbeispiel, eine Membranvorrichtung 22 und eine Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung 18 auf. Entsprechend dem vierten Ausführungsbeispiel wird auch hier der Membran-Reststrom 24 der Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung 18 zugeführt, und zwar gemeinsam mit dem Frischgasstrom 26. Der PSA-Wasserstoffstrom 25 bildet nun den Rückführungsstrom 4, welcher als H-Strom 3 der Methanol-Reaktorordnung 7 nach Druckerhöhung durch die Einsatzgaskompressorordnung 5 zugeführt wird. Der Membran-Wasserstoff-Strom 23 bildet einen weiteren Rückführungsstrom 34, welcher nach Druckerhöhung durch die Einsatzgaskompressorordnung 5 der Methanol-Reaktorordnung 7 zugeführt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Synthese von Methanol (1), wobei ein überwiegend aus Kohlenstoffdioxid bestehender CO₂-Strom (2) und ein überwiegend aus Wasserstoff bestehender H-Strom (3) einer Methanol-Reaktorordnung (7) zur Umwandlung in Methanol zugeführt werden, wobei ein Restgasstrom (9) mit unreaktiertem Wasserstoff aus der Methanol-Reaktorordnung (7) gewonnen wird und wobei der unreaktierte Wasserstoff zumindest teilweise zur Methanol-Reaktorordnung (7) rückgeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Restgasstrom (9) einer Wasserstoffrückgewinnungsanordnung (8) zum Gewinnen eines Rückführungsstroms (4) mit dem unreaktierten Wasserstoff zugeführt wird und dass der Rückführungsstrom (4) überwiegend aus Wasserstoff besteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Rückführungsstrom (4) als H-Strom (3) der Methanol-Reaktorordnung (7) zugeführt wird, insbesondere, dass ein wasserstoffhaltiger Frischgasstrom (26) der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung (8) zum Gewinnen des Rückführungsstroms (4) zugeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der H-Strom (3) ein Frischgasstrom (26) aus einer Wasserstoffgewinnungsanordnung (27) ist und dass der Rückführungsstrom (4) zusätzlich zum H-Strom (3) zur Methanol-Reaktorordnung (7) zur Umwandlung in Methanol rückgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserstoffrückgewinnungsanordnung (8) eine Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung (18) (PSA) aufweist, insbesondere, dass die Wasserstoffrückgewinnungsanordnung (8) eine Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung (18) (PSA) zum Gewinnen des Rückführungsstroms (4) aus dem Restgasstrom (9) aufweist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserstoffrückgewinnungsanordnung (8) eine Membranvorrichtung (22) aufweist, insbesondere, dass die

Wasserstoffrückgewinnungsanordnung (8) eine Membranvorrichtung (22) zum Gewinnen des Rückführungsstroms (4) aus dem Restgasstrom (9) aufweist, vorzugsweise, dass der Restgasstrom (9) der Membranvorrichtung (22) zum Gewinnen eines Membran-Wasserstoff-Stroms (23) und eines Membran-Reststroms (24) zugeführt wird und dass der Membran-Reststrom (24) der Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung (18) zum Gewinnen eines PSA-Wasserstoff-Stroms (25) zugeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein Recyclestrom (13) mit weiterem unreaktiertem Restgas der Methanol-Reaktorordnung (7) zur Methanol-Reaktorordnung (7) zur teilweisen Umwandlung in Methanol rückgeführt wird, vorzugsweise, dass der Recyclestrom (13) vor Rückführung zur Methanol-Reaktorordnung (7) durch eine Recycle-Kompressorordnung (17) druckerhöht wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Rückführungsstrom (4) dem Recyclestrom (13), insbesondere vor Druckerhöhung durch die Recycle-Kompressorordnung (17), zugeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Methanol-Reaktorordnung (7) eine Methanol-Trennanordnung (10) zum Gewinnen des Restgasstroms (9) und eines Rohmethanolstroms (12) umfasst, insbesondere, dass der Recyclestrom (13) aus der Methanol-Trennanordnung (10) gewonnen wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Methanol-Reaktorordnung (7) eine Vielzahl von prozesstechnisch hintereinander geschalteten Reaktorstufen (6a, b) zur Methanolsynthese aufweist, vorzugsweise, dass die Methanol-Trennanordnung (10) eine Vielzahl von Methanol-Trennvorrichtungen (11a, b) aufweist, wobei jeweils eine Methanol-Trennvorrichtung (11a, b) der Vielzahl von Methanol-Trennvorrichtungen (11a, b) einer Reaktorstufe (6a, b) der Vielzahl von Reaktorstufen (6a, b) prozesstechnisch nachgeschaltet ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass aus den Methanol-Trennvorrichtungen (11a, b) der Vielzahl von Methanol-Trennvorrichtungen jeweils ein Rohmethanol-Teilstrom (14a, b) und ein Stufen-Restgasstrom (15a, b) mit unreaktiertem Wasserstoff gewonnen wird, insbesondere, dass bis zu einer zuletzt geschalteten Reaktorstufe (6b) der Vielzahl von Reaktorstufen (6a, b) der Stufen-Restgasstrom (15a, b) einer der Methanol-Trennvorrichtung (11a, b) jeweils prozesstechnisch nachgeschalteten Reaktorstufe (6a, b) zugeführt wird, vorzugsweise, dass die Rohmethanol-Teilströme (14a, b) zu dem Rohmethanolstrom (12) zusammengeführt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass der CO₂-Strom (2) und der H-Strom (3), vorzugsweise auch der Rückführungsstrom (4), einer ersten Reaktorstufe (6a) der Vielzahl von Reaktorstufen (6a, b) zugeführt werden, vorzugsweise, dass der druckerhöhte Recyclestrom (13) der ersten Reaktorstufe (6a) zugeführt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Restgasstrom (9) aus einer Methanol-Trennvorrichtung (11a, b) gewonnen wird, welche prozesstechnisch einer Restgasgewinnungs-Reaktorstufe (20) nachgeschaltet ist, wobei die Restgasgewinnungs-Reaktorstufe (20) der ersten Reaktorstufe (6a) prozesstechnisch nachgeschaltet ist, vorzugsweise, dass die Restgasgewinnungs-Reaktorstufe (20) unter der Vielzahl der Reaktorstufen (6a, b) prozesstechnisch zuletzt geschaltet ist.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der CO₂-Strom (2) und der H-Strom (3), vorzugsweise auch der Rückführungsstrom (4), vor Zuführung zu der Methanol-Reaktorordnung (7) durch eine Einsatzgaskompressorordnung (5) druckerhöht werden, vorzugsweise, dass die Einsatzgaskompressorordnung (5) eine Vielzahl von prozesstechnisch hintereinander geschalteten Kompressorstufen (21a-c) zur Druckerhöhung aufweist, insbesondere, dass der H-Strom (3) zwischen anderen Kompressorstufen (21a-c) der Vielzahl von Kompressorstufen (21a-c) der Einsatzgaskompressorordnung (5) zur Druckerhöhung zugeführt wird als der CO₂-Strom (2).

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der CO₂-Strom (2) im Wesentlichen aus Kohlenstoffdioxid besteht und/oder dass der H-Strom (3) im Wesentlichen aus Wasserstoff besteht.
15. Anlage zur Synthese von Methanol mit einer Methanol-Reaktorordnung (7), welcher ein überwiegend aus Kohlenstoffdioxid bestehender CO₂-Strom (2) und ein überwiegend aus Wasserstoff bestehender H-Strom (3) zur Umwandlung in Methanol zugeführt werden, wobei ein Restgasstrom (9) mit unreaktiertem Wasserstoff aus der Methanol-Reaktorordnung (7) gewonnen wird und der unreaktierte Wasserstoff des Restgasstroms (9) zumindest teilweise zur Methanol-Reaktorordnung (7) rückgeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Anlage eine Wasserstoffrückgewinnungsanordnung (8) aufweist, welcher der Restgasstrom (9) zum Gewinnen eines Rückführungsstroms (4) mit dem unreaktierten Wasserstoff zugeführt wird und dass der Rückführungsstrom (4) überwiegend aus Wasserstoff besteht.

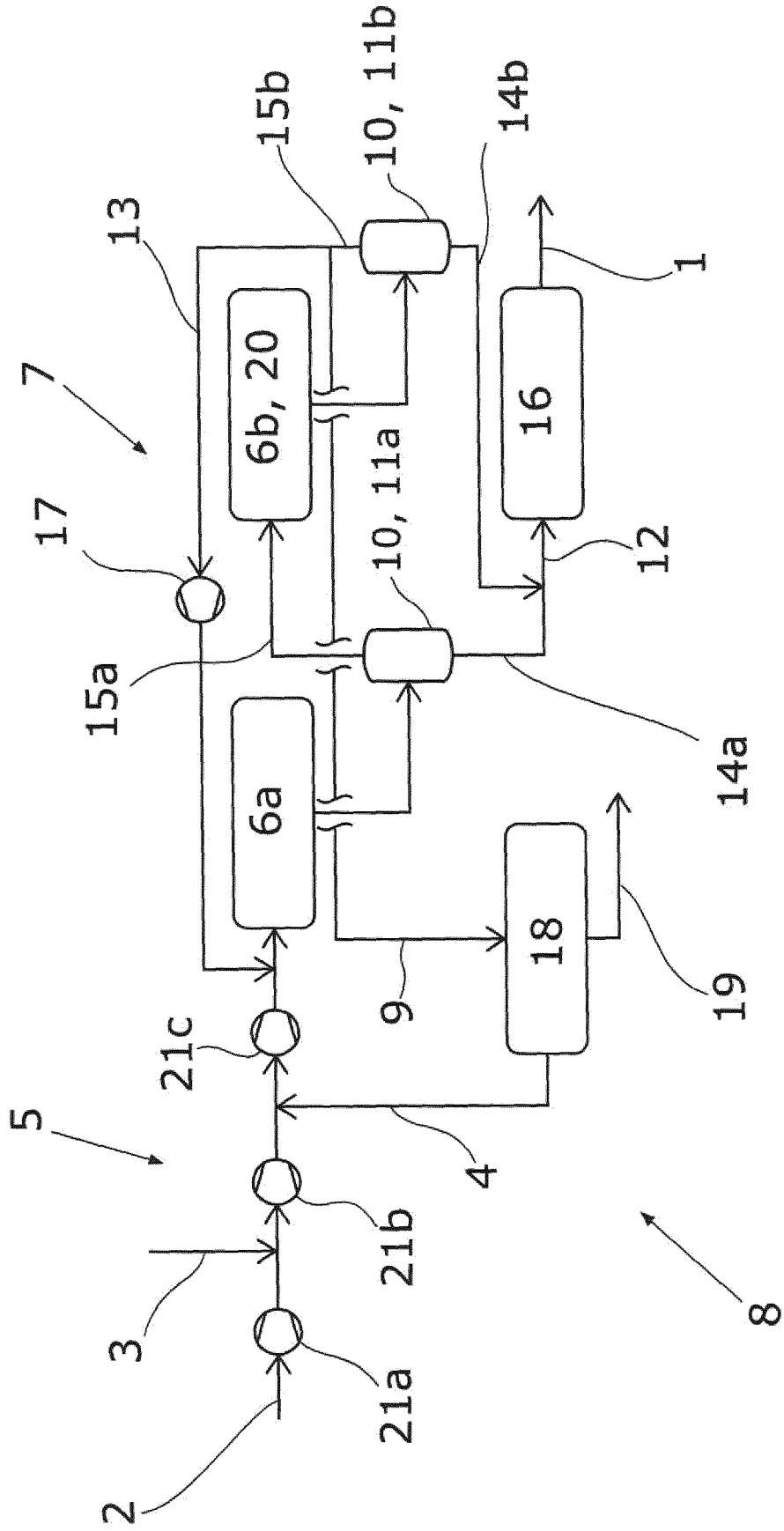


Fig. 1

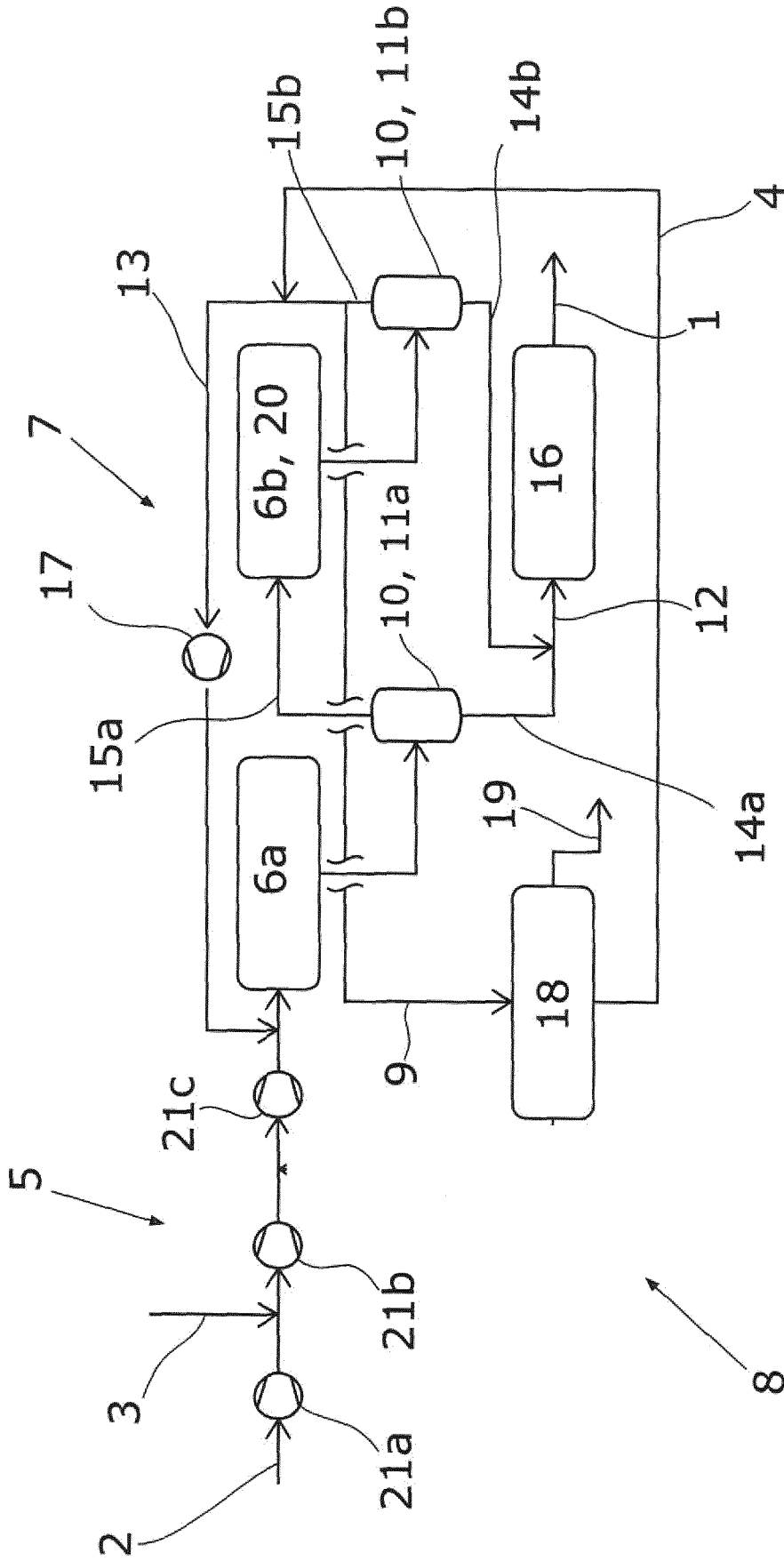


Fig. 2

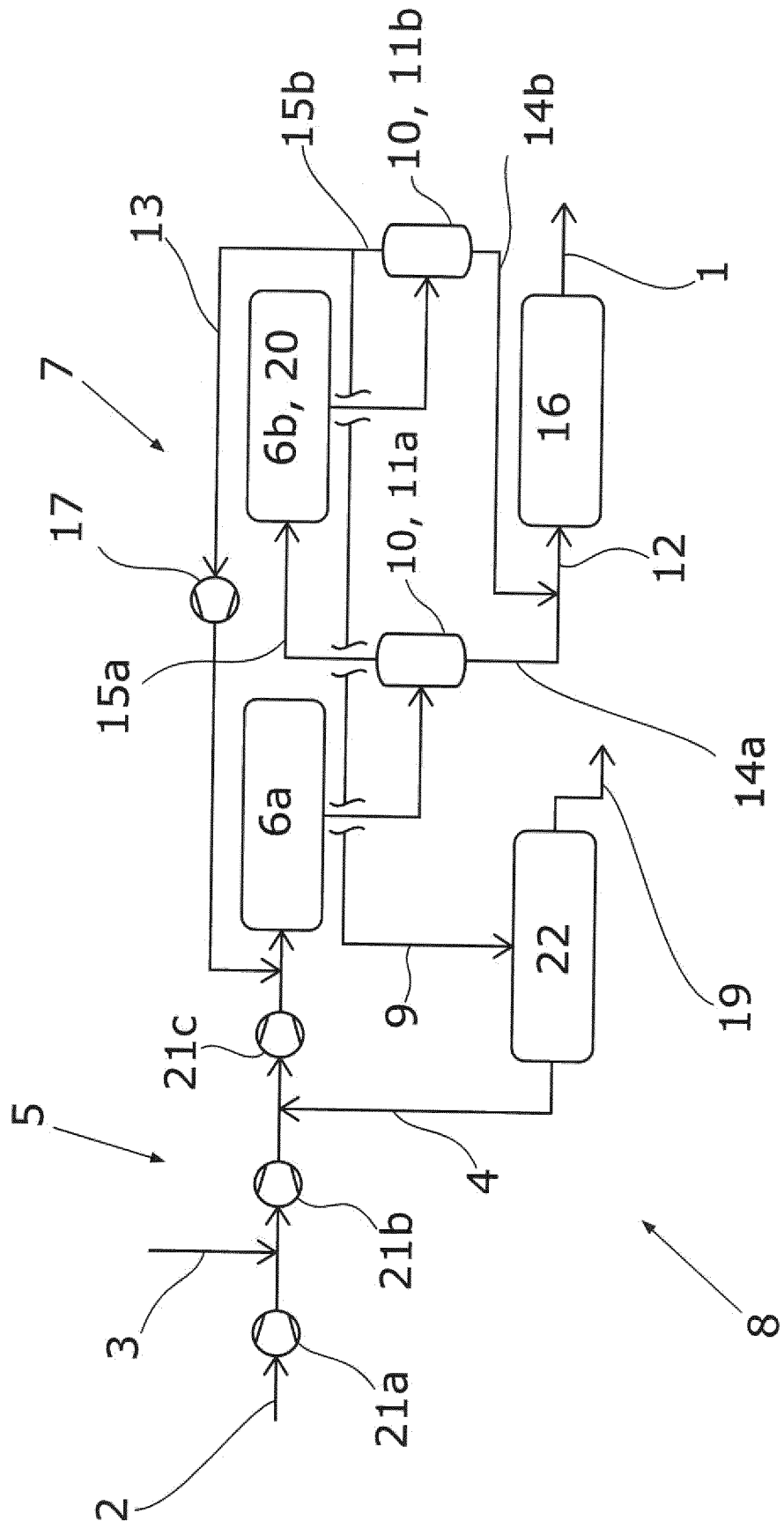


Fig. 3

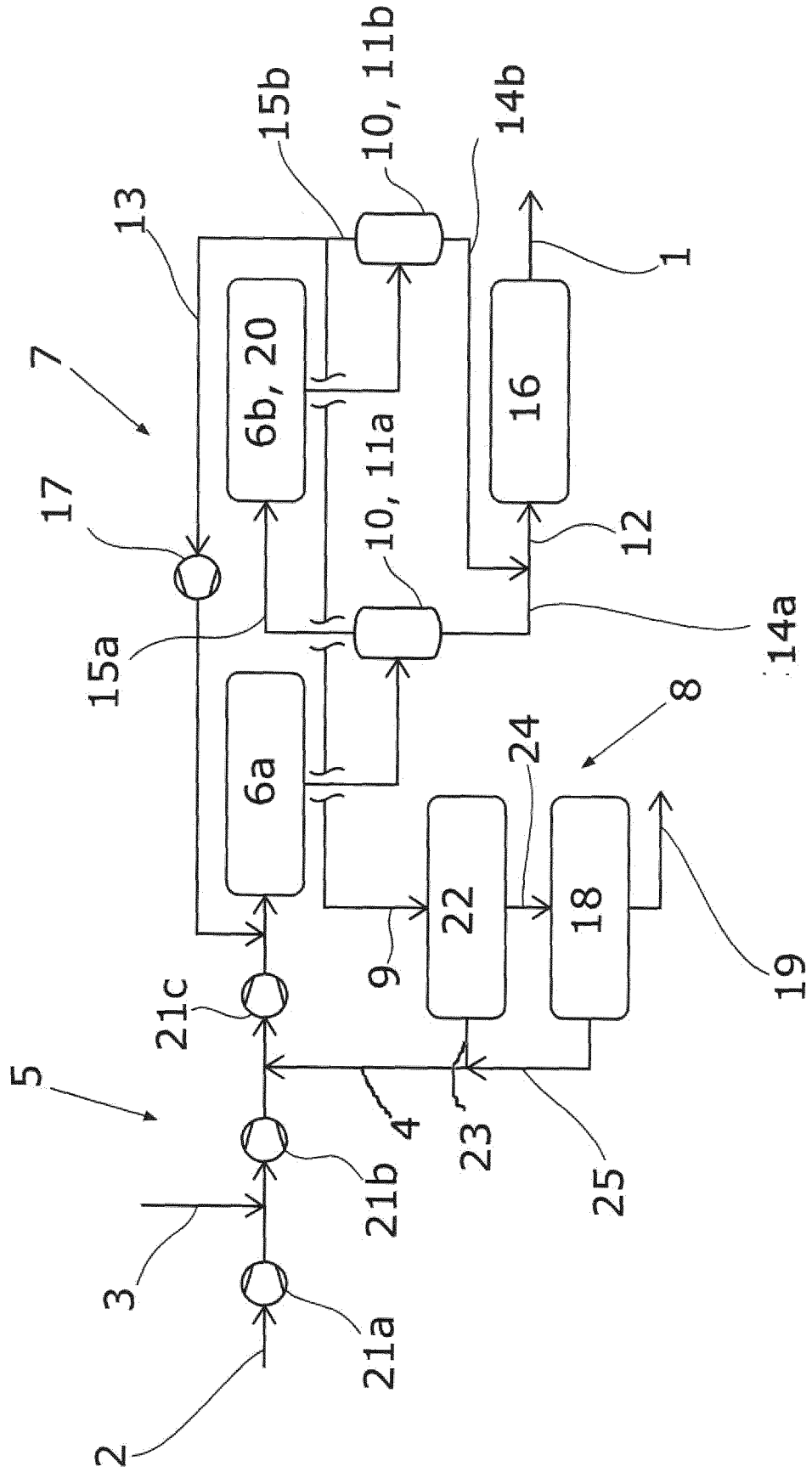


Fig. 4

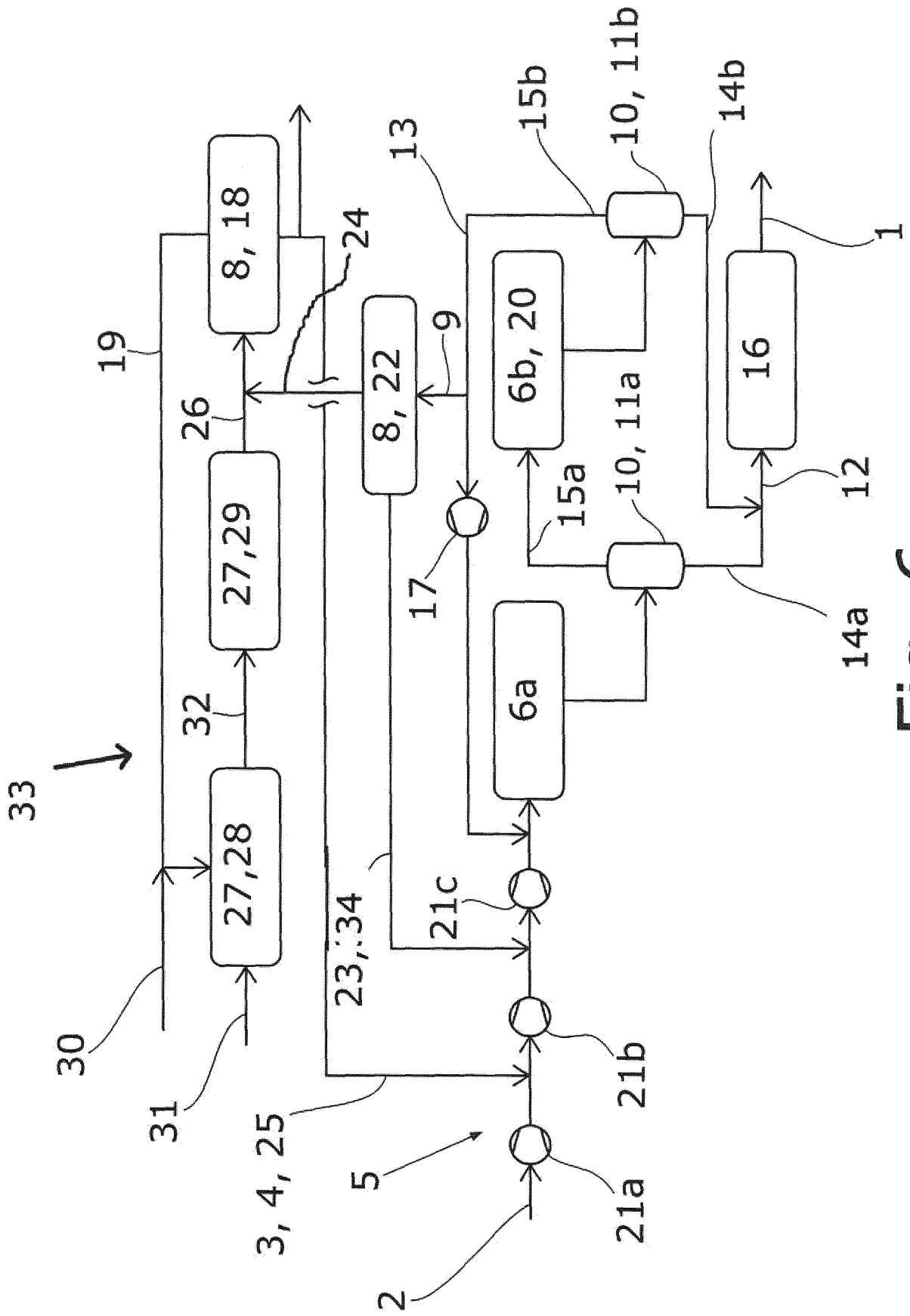


Fig. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/062572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07C 29/151</i> (2006.01)i; <i>C07C 31/04</i> (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 4181675 A (MAKIN EARLE C [US] ET AL) 01 January 1980 (1980-01-01) claims; examples	1,2,5,6,8,14,15 1-15
Y	WO 2018019875 A1 (THYSSENKRUPP IND SOLUTIONS AG [DE]; THYSSENKRUPP AG [DE]) 01 February 2018 (2018-02-01) cited in the application page 10, paragraph 7; figure 4 page 13, paragraph 3 page 1, paragraph 3	1-15
X Y	US 2007282020 A1 (FRALEY LOWELL D [US]) 06 December 2007 (2007-12-06) paragraphs [0036], [0039]; figure 1	15 1-15
Y	EP 3219697 A1 (L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉ) 20 September 2017 (2017-09-20) claims; figures	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 July 2020		Date of mailing of the international search report 21 July 2020
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Kardinal, Siegmars Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/062572

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	4181675	A	01 January 1980	AR	220001	A1	30 September 1980
				AU	524434	B2	16 September 1982
				BR	7905961	A	20 May 1980
				CA	1119201	A	02 March 1982
				EP	0009385	A1	02 April 1980
				ES	484169	A1	16 May 1980
				JP	S5543093	A	26 March 1980
				MX	153692	A	19 December 1986
				US	4181675	A	01 January 1980
				ZA	794933	B	26 November 1980
WO	2018019875	A1	01 February 2018	CN	109415822	A	01 March 2019
				EP	3491173	A1	05 June 2019
				JP	2019527691	A	03 October 2019
				US	2019185396	A1	20 June 2019
				WO	2018019875	A1	01 February 2018
US	2007282020	A1	06 December 2007	AU	2007257434	A1	13 December 2007
				CA	2650015	A1	13 December 2007
				CN	101454263	A	10 June 2009
				CN	102617282	A	01 August 2012
				DK	2021309	T3	21 July 2014
				DK	2399894	T3	05 May 2014
				DK	2404888	T3	06 February 2017
				EP	2021309	A2	11 February 2009
				EP	2399894	A2	28 December 2011
				EP	2404888	A2	11 January 2012
				HK	1134073	A1	30 August 2013
				JP	5047277	B2	10 October 2012
				JP	2009538907	A	12 November 2009
				KR	20090050028	A	19 May 2009
				US	2007282020	A1	06 December 2007
				US	2011196049	A1	11 August 2011
				WO	2007142702	A2	13 December 2007
EP	3219697	A1	20 September 2017	CN	107200679	A	26 September 2017
				CN	206902052	U	19 January 2018
				DE	102016107457	A1	21 September 2017
				EA	201891942	A1	31 January 2019
				EP	3219697	A1	20 September 2017
				US	2019077735	A1	14 March 2019
				WO	2017157530	A1	21 September 2017

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C29/151 C07C31/04
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 181 675 A (MAKIN EARLE C [US] ET AL) 1. Januar 1980 (1980-01-01)	1,2,5,6, 8,14,15
Y	Ansprüche; Beispiele	1-15
Y	----- WO 2018/019875 A1 (THYSSENKRUPP IND SOLUTIONS AG [DE]; THYSSENKRUPP AG [DE]) 1. Februar 2018 (2018-02-01) in der Anmeldung erwähnt Seite 10, Absatz 7; Abbildung 4 Seite 13, Absatz 3 Seite 1, Absatz 3	1-15
X	US 2007/282020 A1 (FRALEY LOWELL D [US]) 6. Dezember 2007 (2007-12-06)	15
Y	Absätze [0036], [0039]; Abbildung 1 ----- -/--	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Juli 2020

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/07/2020

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kardinal, Siegmar

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 3 219 697 A1 (L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉ) 20. September 2017 (2017-09-20) Ansprüche; Abbildungen -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/062572

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4181675	A	01-01-1980	AR 220001 A1 30-09-1980
			AU 524434 B2 16-09-1982
			BR 7905961 A 20-05-1980
			CA 1119201 A 02-03-1982
			EP 0009385 A1 02-04-1980
			ES 484169 A1 16-05-1980
			JP S5543093 A 26-03-1980
			MX 153692 A 19-12-1986
			US 4181675 A 01-01-1980
			ZA 7904933 B 26-11-1980

WO 2018019875	A1	01-02-2018	CN 109415822 A 01-03-2019
			EP 3491173 A1 05-06-2019
			JP 2019527691 A 03-10-2019
			US 2019185396 A1 20-06-2019
			WO 2018019875 A1 01-02-2018

US 2007282020	A1	06-12-2007	AU 2007257434 A1 13-12-2007
			CA 2650015 A1 13-12-2007
			CN 101454263 A 10-06-2009
			CN 102617282 A 01-08-2012
			DK 2021309 T3 21-07-2014
			DK 2399894 T3 05-05-2014
			DK 2404888 T3 06-02-2017
			EP 2021309 A2 11-02-2009
			EP 2399894 A2 28-12-2011
			EP 2404888 A2 11-01-2012
			HK 1134073 A1 30-08-2013
			JP 5047277 B2 10-10-2012
			JP 2009538907 A 12-11-2009
			KR 20090050028 A 19-05-2009
			US 2007282020 A1 06-12-2007
			US 2011196049 A1 11-08-2011
WO 2007142702 A2 13-12-2007			

EP 3219697	A1	20-09-2017	CN 107200679 A 26-09-2017
			CN 206902052 U 19-01-2018
			DE 102016107457 A1 21-09-2017
			EA 201891942 A1 31-01-2019
			EP 3219697 A1 20-09-2017
			US 2019077735 A1 14-03-2019
			WO 2017157530 A1 21-09-2017
