



LE GOUVERNEMENT
DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Économie

11 N° de publication :

LU103148

12

BREVET D'INVENTION

B1

(21) N° de dépôt: LU103148

51 Int. Cl.:

22 Date de dépôt: 14/06/2023

30 Priorité:

43 Date de mise à disposition du public: 16/12/2024

47 Date de délivrance: 16/12/2024

73 Titulaire(s):

THYSSENKRUPP UHDE GMBH – 44141
DORTMUND (Deutschland), THYSSENKRUPP AG –
45143 Essen (Deutschland)

72 Inventeur(s):

SCHULZ Alexander – Deutschland, AMBROSY JONAS
Moritz – Deutschland, BANIK Beata – Deutschland

(74) Mandataire(s):

THYSSENKRUPP INTELLECTUAL PROPERTY GMBH –
45143 Essen (Deutschland)

54 Verfahren und Anlage zur Synthese von Methanol .

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anlage zur Synthese von Methanol (1), wobei einem Synthesegasstrom (2) ein Wasserstoffstrom (35) mit externem Wasserstoff zugeführt wird, wobei ein Teil eines von einer Methanol-Reaktoranordnung (4) abgeführten Restgasstroms (15), und/oder eines optional einer Wasserstoffrückgewinnungsanordnung (5) zugeführten Rückgewinnungsstroms (6), und/oder eines der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung (5) nachgelagerten Stroms (71) abgezweigt und einer Synthesegasreaktoranordnung (13) als Rückführungsstrom (40) zugeführt wird. Mit diesem Konzept lässt sich die Effizienz der Methanolherstellung signifikant erhöhen. Ferner können dadurch ungewünschte Emissionen reduziert und somit die Ökobilanz des Verfahrens bzw. der Anlage verbessert werden.

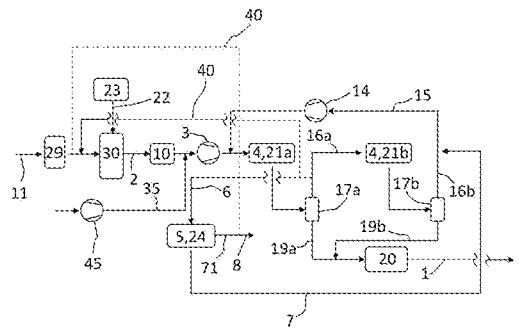


Fig. 3

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 21.

Methanol ist eine bedeutsame Basischemikalie, die zur Synthese von höheren oder funktionalisierten Kohlenwasserstoffverbindungen sowie als Lösungsmittel Verwendung findet. Methanol dient beispielsweise als Ausgangsstoff zur Produktion von Formaldehyd, Ameisensäure und Essigsäure.

Die Herstellung von Methanol erfolgt regelmäßig in einer Reaktoranordnung einer Anlage für die Synthese von Methanol (Methanol-Reaktoranordnung), welcher Methanol-Reaktoranordnung ein Synthesegasstrom mit Wasserstoff und Kohlenstoffoxiden zugeführt wird und in welchem eine (exotherme) chemische Reaktion zur Herstellung von Methanol abläuft. Synthesegas kann dabei in einer der Methanol-Reaktoranordnung prozesstechnisch vorgelagerten Synthesegasreaktoranordnung erzeugt werden. Vornehmlich werden dazu kohlenstoffhaltige Gase (also kohlenstoffhaltige Energieträger) wie Erdgas oder Biogas zu Synthesegas umgesetzt. Derartige kohlenstoffhaltige Energieträger enthalten häufig Methan. Die Synthesegasreaktoranordnung sowie die Methanol-Reaktoranordnung können gemeinsam eine Anlage zur Synthese von Methanol bilden.

Zur Umsetzung des kohlenstoffhaltigen Energieträgers zu Synthesegas kann die erwähnte Synthesegasreaktoranordnung beispielsweise auf dem Prinzip einer autothermen Reformierung oder einer partiellen Oxidation fußen und entsprechende Reaktoren umfassen (z. B. einen Reformierungsreaktor respektive Oxidationsreaktor). Gleichsam kann die Synthesegasreaktoranordnung einen Steam Reformer umfassen. Die Verwendung eines Steam Reformers kann bei Zugabe von CO₂ oder Verwendung eines CO₂ reichen kohlenstoffhaltigen Energieträgers wie Biogas vorteilhaft sein. Dies ist aus dem Stand der Technik allgemein bekannt.

Verfahren zur Synthese von Methanol sind beispielsweise in jenen den technologischen Hintergrund der vorliegenden Erfindung bildenden Publikationen WO 2020/058859 A1, WO 2007/108014 A1, DE 10 2016 213 668 A1, WO

2013/144041 A1, WO 2020/048809 A1, DE 10 2019 124 078 A1, US LU103148 2019/0185887 A1 und WO 2020/249923 A1 beschrieben.

Abhängig von der Art und Weise, wie der Synthesegasstrom gewonnen wird und abhängig davon, welcher Energieträger die Grundlage für das Synthesegas bildet, kann der Anteil des Wasserstoffs in dem gewonnenen Synthesegasstrom niedriger sein als an sich angestrebt. Beispielsweise kann der Anteil des Wasserstoffs unterstöchiometrisch sein. Zur Verbesserung der Stöchiometrie ist es daher häufig zweckmäßig, aus einem Restgas der Reaktoranordnung unreaktierten Wasserstoff mit einer Wasserstoffrückgewinnungsanordnung zurückzugewinnen und diesen Wasserstoff zur Reaktoranordnung zurückzuführen. Ein derartiger der Reaktoranordnung zurückgeföhrter Wasserstoff- reicher Strom kann den erwähnten und durch die Unterstöchiometrie verursachten Wasserstoffunderschuss bis zu einem gewissen Grad ausgleichen.

Gleichsam ist es bekannt, einen bei der Synthese von Methanol vorliegenden Wasserstoffunderschuss durch Zugabe von externem Wasserstoff (zumindest partiell) auszugleichen. Der externe Wasserstoff kann dabei aus fossilen Quellen stammen oder regenerativ erzeugt werden und dem Synthesegasstrom zugesetzt werden.

Sowohl bei Anlagen zur Synthese von Methanol mit integrierter Wasserstoffrückgewinnung als auch bei Anlagen mit einer externen Wasserstoffzufuhr fällt Purge-Gas an, welches aus dem Synthese- oder Rückgewinnungskreislauf abgeführt werden muss, um eine zu starke Akkumulation von inerten Komponenten wie Stickstoff und Methan zu vermeiden. Derartiges Purge-Gas wird in der Regel als Brenn-Gas abgebrannt. Zur Gewährleistung einer zufriedenstellenden Ökobilanz derartiger Syntheseanlagen ist es erstrebenswert, die Menge des anfallenden Purge- bzw. Brenn-Gases möglichst gering zu halten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Anlage zur Synthese von Methanol bereitzustellen, mit welchen einerseits ein unterstöchiometrisches Vorliegen von Wasserstoff ausgeglichen und andererseits der Anteil von anfallendem Purge- bzw. Brenn-Gas verringert werden kann. Eine besondere Aufgabe der Erfindung ist es somit einerseits, die Effizienz bzw. Ausbeute bei der Methanol-Synthese zu erhöhen und die Umweltfreundlichkeit bzw. Ökobilanz andererseits zu verbessern.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie eine Anlage mit den Merkmalen des Anspruchs 21.

Zunächst betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Synthese von Methanol, wobei ein kohlenstoffhaltiger Energieträgerstrom einer Synthesegasreaktoranordnung zum Gewinnen eines Synthesegasstroms mit Wasserstoff und Kohlenstoffoxiden zugeführt wird. Optional kann der Synthesegasstrom einem Synthesegaskompressor zur Druckerhöhung zugeführt werden. Gemäß der Erfindung wird der Synthesegasstrom, optional der druckerhöhte Synthesegasstrom, zur zumindest teilweisen Umwandlung in Methanol zumindest teilweise einer ersten Reaktorstufe einer Methanol-Reaktoranordnung zugeführt wird, wobei optional im Anschluss daran unreagiertes Restgas der ersten Reaktorstufe zur zumindest teilweisen Umwandlung in Methanol einer zweiten Reaktorstufe der Methanol-Reaktoranordnung zugeführt wird, wobei aus der Methanol-Reaktoranordnung ein Restgasstrom mit unreagierten Kohlenstoffoxiden gewonnen wird, welcher Restgasstrom einem Recyclekompressor zur Druckerhöhung des Restgasstroms zugeführt wird, wobei der druckerhöhte Restgasstrom der Methanol-Reaktoranordnung zur zumindest teilweisen Umwandlung in Methanol zugeführt wird, wobei optional ein unreagiertes Restgas der ersten und/oder zweiten Reaktorstufe aufweisender Rückgewinnungsstrom einer Wasserstoffrückgewinnungsanordnung zum Gewinnen eines H-Recyclestroms zugeführt wird, welcher H-Recyclestrom unreagierten Wasserstoff aus dem unreagierten Restgas der ersten Reaktorstufe und/oder aus dem unreagierten Restgas der zweiten Reaktorstufe umfasst, wobei der unreagierte Wasserstoff des H-Recyclestroms erneut der ersten Reaktorstufe zur zumindest teilweisen Umwandlung in Methanol zugeführt wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass vor- oder nachgelagert zur Synthesegasreaktoranordnung einem der Ströme ein Wasserstoffstrom mit externem Wasserstoff zugeführt wird, und dass ein Teil des Restgasstroms, und/oder des optionalen Rückgewinnungsstroms, und/oder eines der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung nachgelagerten Stroms abgezweigt und der Synthesegasreaktoranordnung als Rückführungsstrom zugeführt wird. Bevorzugt kann eine Ausführung sein, bei der dem Synthesegasstrom (nachgelagert zur Synthesegasreaktoranordnung) der Wasserstrom mit externem Wasserstoff zugeführt wird.

Das vorschlagsgemäße Verfahren dient der Synthese von Methanol. Bei dem vorschlagsgemäßen Verfahren wird ein kohlenstoffhaltiger Energieträgerstrom einer Synthesegasreaktoranordnung zum Gewinnen eines Synthesegasstroms mit Wasserstoff und Kohlenstoffoxiden zugeführt. Der Synthesegasstrom weist also Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid auf und kann daneben noch weitere Bestandteile wie insbesondere Stickstoff und Edelgase aufweisen. Der Synthesegasstrom kann auch als Frischgasstrom bezeichnet werden. LU103148

Der Synthesegasstrom kann einem Synthesegaskompressor zur Druckerhöhung zugeführt werden. Der bezeichnete Synthesegaskompressor kann ein- oder mehrstufig ausgestaltet sein. Der (optional druckerhöhte) Synthesegasstrom wird zur zumindest teilweisen Umwandlung in Methanol zumindest teilweise einer ersten Reaktorstufe einer Methanol-Reaktoranordnung zugeführt. Bevorzugt ist, dass der (optional druckerhöhte) Synthesegasstrom im Wesentlichen vollständig der ersten Reaktorstufe zugeführt wird. Es ist aber auch möglich, dass ein Teil des Synthesegasstroms vorher abgezweigt wird. Jenes Merkmal der „zumindest teilweisen Umwandlung in Methanol“ begründet sich darin, dass ein nicht umgesetzter Rest an Edukten aus der Methanol-Reaktoranordnung austreten und daher die Umwandlung nicht vollständig ablaufen kann. Die Methanol-Reaktoranordnung kann mehrere (insbesondere zwei, aber auch mehr als zwei) Reaktorstufen oder nur eine einzelne Reaktorstufe aufweisen. Weist die Methanol-Reaktoranordnung nicht mehrere Reaktorstufen auf, so handelt es sich bei der ersten Reaktorstufe um die einzige Reaktorstufe der Methanol-Reaktoranordnung. Die erste Reaktorstufe der Methanol-Reaktoranordnung ist diejenige Reaktorstufe der Methanol-Reaktoranordnung, welcher der Synthesegasstrom zumindest teilweise zugeführt wird, bevor er oder ein verbliebener Restgasstrom einer weiteren, z. B. einer zweiten, Reaktorstufe zugeführt wird. Die erste Reaktorstufe ist insoweit die prozesstechnisch zuerst gelagerte Reaktorstufe der Methanol-Reaktoranordnung. Dieser Umstand deckt sich mit der möglichen Bezeichnung des Synthesegasstroms als Frischgasstrom. Jede einzelne Reaktorstufe der Methanol-Reaktoranordnung kann dabei mehrere, prozesstechnisch zueinander parallel geschaltete Einzelreaktoren für die Methanolsynthese aufweisen.

Beim vorschlagsgemäßen Verfahren ist vorgesehen, dass aus der Methanol-Reaktoranordnung ein Restgasstrom mit unreagierten Kohlenstoffoxiden gewonnen wird, welcher Restgasstrom einem Recyclekompressor zur Druckerhöhung des

Restgasstroms zugeführt wird. Der Restgasstrom kann auch unreagierten Wasserstoff oder gar Methan (welches zuvor nicht zu Synthesegas umgesetzt wurde) aufweisen. Der Restgasstrom kann ferner Inertbestandteile wie Stickstoff oder Edelgase aufweisen. Sollte die Methanol-Reaktoranordnung mehr als eine Reaktorstufe (z. B. zwei Reaktorstufen) aufweisen, so kann dieser Restgasstrom nach einer beliebigen Reaktorstufe gewonnen werden. Auch zwischen erster Reaktorstufe und zweiter Reaktorstufe kann ein Restgasstrom vorliegen. Unter einem unreagierten Stoff/Bestandteil bzw. einer unreagierten Komponente ist hier und nachfolgend ein Stoff (in gasförmigem Aggregatzustand) zu verstehen, welcher als Edukt für die Methanolsynthese einer Reaktorstufe der Methanol-Reaktoranordnung, insbesondere der ersten Reaktorstufe, zugeführt wurde und dann aus der Reaktorstufe ausgetreten ist, ohne an einer Reaktion zur Synthese von Methanol teilgenommen zu haben. Ein unreagierter Stoff kann gleichsam ein der Synthesegasreaktoranordnung zugeführter, dort aber nicht umgewandelter Stoff sein. Der Recyclekompressor dient dazu, den wesentlichen Teil des unreagierten Restgases durch die Methanol-Reaktoranordnung zu zirkulieren. Das Verfahren sieht weiter vor, dass der druckerhöhte Restgasstrom der Methanol-Reaktoranordnung zur teilweisen Umwandlung in Methanol zugeführt wird. Es handelt sich also um eine Rückführung des nun druckerhöhten Restgasstroms zur Methanol-Reaktoranordnung, aus welcher der Restgasstrom gewonnen wurde.

In einer optionalen Variante kann unreagiertes Restgas der ersten und/oder der zweiten Reaktorstufe in Form eines Rückgewinnungsstroms einer Wasserstoffrückgewinnungsanordnung zum Gewinnen eines H-Recyclestroms zugeführt werden, welcher H-Recyclestrom unreagierten Wasserstoff aus dem unreagierten Restgas der ersten Reaktorstufe und/oder aus dem unreagierten Restgas der zweiten Reaktorstufe umfasst, wobei der unreagierte Wasserstoff des H-Recyclestroms erneut der ersten Reaktorstufe zur zumindest teilweisen Umwandlung in Methanol zugeführt wird. Regelmäßig wird nur ein Teilstrom des unreagierten Restgases (z. B. der ersten und/oder zweiten Reaktorstufe) der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung als Rückgewinnungsstrom zugeführt. Der Rückgewinnungsstrom kann aus dem unreagierten Restgas der ersten und/oder zweiten Reaktorstufe etwa durch Abzweigen gewonnen werden. Denn ein Teilstrom des Rückgewinnungsstroms kann erfindungsgemäß der Synthesegasreaktoranordnung als Rückführungsstrom zugeführt werden.

Der H-Recyclestrom umfasst unreagierten Wasserstoff aus dem unreagierten Restgas (der ersten und/oder zweiten Reaktorstufe), welcher unreagierte Wasserstoff des H-Recyclestroms erneut der ersten Reaktorstufe zur zumindest teilweisen Umwandlung in Methanol zugeführt wird. Es kann sein, dass der unreagierte Wasserstoff des H-Recyclestroms nur ein Teil des gesamten unreagierten Wasserstoffs der ersten und/oder zweiten Reaktorstufe und/oder nur ein Teil des gesamten unreagierten Wasserstoffs des unreagierten Restgases ist. Die erneute Zuführung des unreagierten Wasserstoffs des H-Recyclestroms zur ersten Reaktorstufe kann dabei sowohl direkt als auch indirekt erfolgen. In dem Fall der indirekten Zuführung wird der unreagierte Wasserstoff also zunächst anderen Vorrichtungen zugeführt.

Das vorschlagsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass vor- oder nachgelagert zur Synthesegasreaktoranordnung einem der Ströme ein Wasserstoffstrom mit externem Wasserstoff zugeführt wird, und dass ein Teil des Restgassstroms und/oder des optionalen Rückgewinnungsstroms abgezweigt und der Synthesegasreaktoranordnung als Rückführungsstrom zugeführt wird. Bevorzugt kann eine Ausführung sein, bei der dem Synthesegasstrom (nachgelagert zur Synthesegasreaktoranordnung) der Wasserstrom mit externem Wasserstoff zugeführt wird. Der externe Wasserstoff muss jedoch nicht zwingend dem Synthesegasstrom (also nachgelagert zur Synthesegasreaktoranordnung) zugeführt werden, es kann auch vorgesehen sein den externen Wasserstoff vor der Synthesegaserzeugung in das System einzuspeisen.

Bei Zufuhr von externem Wasserstoff kann die erwähnte Wasserstoffrückgewinnungsanordnung in ihrer Größe reduziert werden oder gar vollständig entfallen. Denn im Vergleich zu einem Verfahren ohne Zusatz von externem Wasserstoff, muss bei Zufuhr von externem Wasserstoff eine geringere Menge bzw. kein interner Wasserstoff durch eine Wasserstoffrückgewinnungsanordnung erzeugt werden.

Sowohl bei einem vollständigen Verzicht auf eine Wasserstoffrückgewinnungsanordnung als auch bei einer Größenreduktion der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung ist die Abführung von Purge-Gas erforderlich, um eine zu starke Akkumulation von inerten Komponenten wie Stickstoff und Methan zu vermeiden. Eine größentechnisch klein dimensionierte Wasserstoffrückgewinnungsanordnung bzw.

ein Verzicht darauf kann neben der Notwendigkeit zur Abführung von Purge-Gas bzw. Brenn-Gas auch zu einem größeren Restgasstrom führen. LU103148

Um dies zu vermeiden, sieht die vorgeschlagene Erfindung vor, einen Teil des Restgasstroms, und/oder des optionalen Rückgewinnungsstroms, und/oder eines der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung nachgelagerten Stroms abzuzweigen und der Synthesegasreaktoranordnung als Rückführungsstrom zuzuführen. Dies bewirkt, dass der dem Recyclekompressor und danach erneut der Methanol-Reaktoranordnung zugeführte Restgasstrom reduziert wird (also weniger unreagiertes Restgas in der Methanol-Reaktoranordnung zirkuliert). Unreagiertes Restgas der ersten Reaktorstufe und/oder unreagiertes Restgas der optionalen zweiten Reaktorstufe wird somit zu einem geringeren Anteil erneut der Methanol-Reaktoranordnung (also den Reaktorstufen) zugeführt. Der Anteil von in der Methanol-Reaktoranordnung verweilendem bzw. zirkulierendem Restgas wird somit reduziert. Jene bei der Synthesegaserzeugung nicht zu Synthesegas umgesetzten Komponenten (z. B. Methan), die in den Synthesegasstrom gelangt sind, können durch die Rückführung erneut der Synthesegasreaktoranordnung zugeführt und dort zu Synthesegas umgesetzt werden. Ferner wird durch die Rückführung der Gesamtanteil von anfallendem Brenngas reduziert, was sich – da Brenngas in der Regel abgebrannt wird – positiv auf die Ökobilanz bei der Methanolsynthese auswirkt. Beispielsweise kann das Restgas zu einem bestimmten Anteil Methan enthalten. Wird dieses nun anstelle des Abbrennens als Brenngas erneut der Synthesegasreaktoranordnung zugeführt, so kann dieses – zumindest zu einem gewissen Anteil – zu Synthesegas und letztlich zu Methanol umgesetzt werden. Die vorgenannten Effekte können erreicht werden, wenn ausschließlich ein Teil des Restgasstroms abgezweigt und der Synthesegasreaktoranordnung als Rückführungsstrom zugeführt wird, jedoch auch wenn ausschließlich ein Teil des Rückgewinnungsstroms (dieser kann optional vorgesehen sein, sofern eine Wasserstoffrückgewinnungsanordnung eingesetzt wird) zurückgeführt wird. Da sowohl der Rückgewinnungsstrom als auch der Restgasstrom unreagiertes Restgas enthalten, lassen sich die vorbeschriebenen Effekte mit beiden Rückführungsvarianten erreichen. Auch eine kombinierte Rückführung eines abgezweigten Teils des Restgasstroms und eines abgezweigten Teils des Rückgewinnungsstroms kann vorgesehen und vorteilhaft sein.

Eine „Abzweigung“ meint nicht zwingend eine leitungstechnische Abzweigung, sondern kann auch als „Zuführung zur“ oder „Leitung zur“ (z. B. zur Synthesegasreaktoranordnung) verstanden werden.

Nachfolgend seien vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung beschrieben, unter anderem jene in den Unteransprüchen angegebenen Merkmale der Erfindung. Auch können nachfolgend weitere – in den Unteransprüchen nicht angegebene – Ausgestaltungen bzw. Merkmale der Erfindung beschrieben sein. Sämtliche der in den Unteransprüchen und der nachfolgend beschriebenen weiteren Ausgestaltungen bzw. Merkmale können die Erfindung über Kategoriegrenzen hinweg spezifizieren. So können jene im Zusammenhang des mit der Erfindung vorgeschlagenen Verfahrens (zur Synthese von Methanol) genannten Ausgestaltungen bzw. Merkmale ohne Weiteres auch Ausgestaltungen bzw. Merkmale der mit der Erfindung vorgeschlagenen Anlage (zur Synthese von Methanol) darstellen und umgekehrt. Gleiches gilt für weitere Anspruchskategorien, die an dieser Stelle nicht genannt seien (z. B. eine Verwendung).

Nach einer ersten Ausgestaltung der Erfindung kann vorgesehen sein, dass der Synthesegasstrom einer Wärmerückgewinnungsvorrichtung zum Rückgewinnen von Wärme aus dem Synthesegasstrom und danach dem Synthesegaskompressor zugeführt wird. Denkbar ist, dass der Synthesegasstrom zwischen der Wärmerückgewinnungsvorrichtung und dem Synthesegaskompressor einer anderen Vorrichtung oder mehreren anderen Vorrichtungen zugeführt wird. Weiter ist zu beachten, dass die Wärmerückgewinnungsvorrichtung regelmäßig nur eine Stufe einer Wärmerückgewinnungsanordnung mit mehreren Wärmerückgewinnungsvorrichtungen darstellt. Anders ausgedrückt kann es sein, dass der Synthesegasstrom nur einer Wärmerückgewinnungsvorrichtung von mehreren, miteinander zusammenhängenden Wärmerückgewinnungsvorrichtungen zugeführt wird.

Nach einer weiteren Ausgestaltung des vorschlagsgemäßen Verfahrens kann vorgesehen sein, dass der unreagierte Wasserstoff des H-Recyclestroms zumindest teilweise von der ersten Reaktorstufe bis zur erneuten Zuführung zur ersten Reaktorstufe durch den Recyclekompressor mit den unreagierten Kohlenstoffoxiden druckerhöht wird. Anders ausgedrückt kann zumindest für einen Teil des unreagierten Wasserstoffs im H-Recyclestrom zwischen dem Austritt dieses unreagierten Wasserstoffes aus der ersten Reaktorstufe und der erneuten Zuführung dieses un-

reagierten Wasserstoffes zu der ersten Reaktorstufe eine Druckerhöhung durch den Recyclekompressor erfolgen. Da der Recyclekompressor – wie bereits beschrieben – den Restgasstrom mit unreagierten Kohlenstoffoxiden druckerhöht, kann die Druckerhöhung des unreagierten Wasserstoffs durch den Recyclekompressor zusammen mit den unreagierten Kohlenstoffoxiden stattfinden. Der unreagierte Wasserstoff des H-Recyclestroms kann im Wesentlichen vollständig von der ersten Reaktorstufe bis zur erneuten Zuführung zur ersten Reaktorstufe durch den Recyclekompressor mit den unreagierten Kohlenstoffoxiden druckerhöht werden.

Die Synthesegasreaktoranordnung, der Synthesegaskompressor, die Methanol-Reaktoranordnung, die Wärmerückgewinnungsvorrichtung, der Recyclekompressor und die Wasserstoffrückgewinnungsanordnung können von einer Anlage zur Synthese von Methanol umfasst sein.

Grundsätzlich kann der dem Recyclekompressor zugeführte Restgasstrom eine beliebige Zusammensetzung aufweisen, solange der Restgasstrom unreagierte Kohlenstoffoxide zu einem grundsätzlich beliebigen Anteil und optional unreagierten Wasserstoff des Rückgewinnungsstroms umfasst.

Nach einer weiteren Ausgestaltung des vorschlagsgemäßen Verfahrens kann vorgesehen sein, dass der Wasserstoffstrom, beispielsweise aus einer Wasserstoffrückgewinnungsvorrichtung, dem Synthesegasstrom nach dessen Austritt aus der Wärmerückgewinnungsvorrichtung zugeführt wird. Somit beeinträchtigt die Zufuhr des Wasserstoffstroms zum Synthesegasstrom nicht die aus Ökobilanzgründen vorteilhafte Wärmerückgewinnung aus dem Synthesegasstrom (z. B. durch eine etwaige Temperaturreduktion nach Zufuhr des Wasserstoffstroms). Es ist zudem vorteilhaft, dass der Wasserstoffstrom dem Synthesegasstrom vor dessen Zuführung in den Synthesegaskompressor zugeführt wird. Dadurch kann gewährleistet werden, dass ein unterstöchiometrischer Wasserstoffanteil im Synthesegasstrom vor Eintritt des Synthesegases in die erste Reaktorstufe der Methanol-Reaktoranordnung zumindest teilweise ausgeglichen werden kann. Der Wasserstoffstrom, wie auch der externe Wasserstoff, kann dem System grundsätzlich an einer beliebigen Stelle zugeführt werden, so auch vor dem Recyclekompressor, nach der ersten Reaktorstufe, vor der Synthesegasreaktoranordnung etc.

Nach einer weiteren Ausgestaltung des vorschlagsgemäßen Verfahrens kann vorgesehen sein, dass dem (externen) Wasserstoffstrom zusätzlich unreaktierter Wasserstoff aus dem H-Recyclestrom zugeführt wird. In diesem Fall setzt sich der Wasserstoffstrom also aus externem Wasserstoff sowie aus dem Rückgewinnungsstrom in der Rückgewinnungsanordnung recyclem Wasserstoff zusammen. Ob eine Wasserstoffrückgewinnung erforderlich ist, hängt maßgeblich vom jeweiligen Anlagendesign sowie von der im Synthesegasstrom vorliegenden Wasserstoffmenge (bzw. dem Wasserstoffanteil) ab. Ferner kann die Notwendigkeit einer Wasserstoffrückgewinnung von dem eingesetzten Einsatzgas und der Menge von zur Verfügung stehendem Wasserstoff abhängen. Über eine entsprechende Wasserstoffrückgewinnung kann dem Synthesegasstrom somit nebst dem externen Wasserstoff über den erwähnten Wasserstoffstrom zusätzlicher Wasserstoff zugeführt werden (womit ein etwaiger Wasserstoffunderschuss ausgeglichen werden kann).

Der Wasserstoffstrom kann vor dem Zuführen in die Methanol-Reaktoranordnung, insbesondere in den Synthesegasstrom, mittels eines Wasserstoffkompressors druckerhöht werden. Dies ist vorteilhaft, um den Wasserstoffstrom gegebenenfalls auf das Druckniveau des Synthesegasstroms anzuheben oder ein gewünschtes Druckniveau einzustellen. Ein Transport eines druckerhöhten Wasserstoffstroms kann vorteilhaft sein, da dies in im Vergleich zum Transport eines nicht druckerhöhten Wasserstoffstroms in kleineren Leitungen erfolgen kann. Es kann vorteilhaft sein, den Druck des Wasserstoffstroms räumlich erst kurz vor der Zufuhr zur Methanol-Reaktoranordnung bzw. zum Synthesegasstrom zu komprimieren (d.h. den Druck zu erhöhen). Denn anlagentechnisch ist der Transport von Wasserstoff über kurze Wege vorteilhaft. Der Wasserstoffkompressor kann eine oder mehrere Kompressoreinheiten aufweisen.

Nach einer weiteren Ausgestaltung eines vorschlagsgemäßen Verfahrens kann vorgesehen sein, dass der unreaktierte Wasserstoff aus dem H-Recyclestrom dem Wasserstoffstrom über den Wasserstoffkompressor zugeführt wird, insbesondere, dass der unreaktierte Wasserstoff und der externe Wasserstoff gemeinsam mittels des Wasserstoffkompressors druckerhöht werden. Eine gemeinsame Druckerhöhung in dem Wasserstoffkompressor kann Kostenvorteile haben.

Nach einer weiteren Ausgestaltung eines vorschlagsgemäßen Verfahrens kann vorgesehen sein, dass der externe Wasserstoff dem Wasserstoffstrom aus einem Elektrolyse-Wasserstoffstrom zugeführt wird, der aus einer Elektrolyseanordnung zum

Zerlegen von Wasser in den externen Wasserstoff und Sauerstoff gewonnen wird. LU103148 Die Elektrolyseanordnung kann dabei extern zur vorschlagsgemäßen Anlage zur Synthese von Methanol angeordnet sein, gleichsam aber auch in diese Anlage integriert sein (also Teil dieser sein). Der Elektrolyse-Wasserstoffstrom umfasst vorzugsweise im Wesentlichen Wasserstoff. Bei der bezeichneten Elektrolyse handelt es sich also um eine Elektrolyse von Wasser (Wasserelektrolyse). Bei einer solchen Wasserelektrolyse wird Wasser (H_2O) in die Bestandteile Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) unter Einsatz von elektrischem Strom zerlegt. Besonders vorteilhaft ist, wenn der dabei eingesetzte elektrische Strom aus erneuerbaren Energieträgern gewonnen wird (z. B. Wind, Sonne, Biomasse etc.). Der bei der Wasserelektrolyse anfallende Sauerstoff kann zugleich im Reformierungsreaktor (im Falle der Nutzung einer autothermen Reformierung) oder im Oxidationsreaktor (im Falle der Nutzung einer partiellen Oxidation) zur Erzeugung des Synthesegases eingesetzt werden.

Vorzugsweise umfasst die Methanol-Reaktoranordnung eine erste Methanol-Trennvorrichtung zum Gewinnen des unreagierten Restgases der ersten Reaktorstufe und eines ersten Rohmethanolstroms der ersten Reaktorstufe. Insbesondere kann die erste Methanol-Trennvorrichtung eine erste Kondensationsvorrichtung zum Gewinnen des unreagierten Restgases der ersten Reaktorstufe und des ersten Rohmethanolstroms der ersten Reaktorstufe durch Kondensation umfassen. Optional kann die Methanol-Reaktoranordnung eine zweite Methanol-Trennvorrichtung zum Gewinnen des unreagierten Restgases der zweiten Reaktorstufe und eines zweiten Rohmethanolstroms der zweiten Reaktorstufe umfassen, wobei insbesondere die zweite Methanol-Trennvorrichtung eine zweite Kondensationsvorrichtung zum Gewinnen des unreagierten Restgases der zweiten Reaktorstufe und des zweiten Rohmethanolstroms der zweiten Reaktorstufe durch Kondensation umfasst. Grundsätzlich kann die erste und/oder zweite Methanol-Trennvorrichtung auf beliebige Art und Weise ausgebildet sein. Wie erwähnt, kann es vorteilhaft sein, dass die erste und/oder zweite Methanol-Trennvorrichtung eine erste respektive zweite Kondensationsvorrichtung umfasst.

Wie bereits festgestellt kann prinzipiell vorgesehen sein, dass die Methanol-Reaktoranordnung nur eine einzige (erste) Methanol-Reaktorstufe umfasst. Die Methanol-Reaktoranordnung kann jedoch auch eine Mehrzahl von prozesstechnisch hintereinander geschalteten Reaktorstufen zur Methanolsynthese aufweisen, bei-

spielsweise eine erste Reaktorstufe und eine der ersten Reaktorstufe prozesstechnisch nachgeschaltete zweite Reaktorstufe. Jede einzelne Reaktorstufe kann dabei einen oder mehrere Reaktoren aufweisen. Die Reaktoren einer Reaktorstufe können dabei insbesondere untereinander prozesstechnisch parallel angeordnet sein. Weiter kann es sein, dass durch eine Methanol-Trennvorrichtung ein jeweiliges unreagiertes Restgas aus jeder der Vielzahl von Reaktorstufen gewonnen wird. Jeder Reaktorstufe kann dabei eine separate Methanol-Trennvorrichtung zugeordnet sein. Auch können den mehreren oder sämtlichen Reaktorstufen eine gemeinsame Methanol-Trennvorrichtung zugeordnet sein, wobei die Reaktorstufen in diesem Fall parallel geschaltet sind. In diesem Falle ist der Ausdruck der „Reaktorstufe“ nicht so zu verstehen, dass es sich um prozesstechnisch in Reihe geschaltete „Stufen“ von Reaktoren handelt, sondern vielmehr um parallel geschaltete „Reaktoren“.

Dass die erste und zweite Reaktorstufe prozesstechnisch hintereinandergeschaltet (die zweite Reaktorstufe ist der ersten Reaktorstufe nachgeschaltet) sind bedeutet, dass Restgas aus einer Reaktorstufe – sofern es nicht die letzte Reaktorstufe in einer Reihe von mehreren Reaktorstufen ist – direkt oder indirekt der jeweils danach geschalteten Reaktorstufe zugeführt wird. Im Falle des Vorliegens einer ersten und zweiten Reaktorstufe wird somit Restgas aus der ersten Reaktorstufe direkt oder indirekt der zweiten Reaktorstufe zugeführt. Grundsätzlich kann der obige Recyclekompressor bezüglich der Mehrzahl von Reaktorstufen beliebig angeordnet sein. Eine Variante ist, dass der Recyclekompressor prozesstechnisch zwischen zwei Reaktorstufen, beispielsweise im Falle von zwei Reaktorstufen zwischen der ersten und der zweiten Reaktorstufe angeordnet ist. Das bedeutet, dass dem Recyclekompressor zumindest ein Teil des unreagierten Restgases aus einer Reaktorstufe als Restgasstrom zugeführt wird und der druckerhöhte Restgasstrom dann der dieser Reaktorstufe nachgelagerten Reaktorstufe zugeführt wird.

Grundsätzlich kann der erwähnte H-Recyclestrom beliebig geführt werden, solange mindestens ein Teil seines Wasserstoffs in Methanol umgewandelt wird. Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens kann vorgesehen sein, dass der H-Recyclestrom dem unreagierten Restgas einer prozesstechnisch der ersten Reaktorstufe nachgelagerten (z. B. zweiten) Reaktorstufe zugeführt wird. Bei Vorliegen von zwei Reaktorstufen kann der unreagierte Wasserstoff aus dem H-Recyclestrom also dem unreagierten Restgas der zweiten Reaktorstufe zugeführt werden.

Mit anderen Worten wird der unreagierte Wasserstoff des H-Recyclestroms nach der Zuführung gemeinsam mit zumindest einem Teil des unreagierten Restgases einer anderen Reaktorstufe als der ersten Reaktorstufe behandelt. Auf diese Weise „überspringt“ der H-Recyclestrom eine oder mehrere Reaktorstufen nach der ersten Reaktorstufe. Der Vorteil eines solchen Ansatzes liegt darin, dass auf diese Weise der Druckverlust des H-Recyclestroms durch die Wasserstoffrückgewinnung im Grunde parallel zu dem Druckverlust des unreagierten Restgases der nachgelagerten (z. B. zweiten) Reaktorstufe in dieser Reaktorstufe anfällt. Anders ausgedrückt liegt dadurch der jeweilige Druck dieses unreagierten Restgases und des H-Recyclestroms näher beieinander, was wiederum einen beim Zusammenführen durch das Angleichen auf das niedrigere Druckniveau entstehenden Druckverlust verringert. Der H-Recyclestrom kann dem Recyclekompressor zur Druckerhöhung mit dem Restgasstrom zugeführt werden.

Gemäß einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens kann vorgesehen sein, dass der Restgasstrom aus einer prozesstechnisch der ersten Reaktorstufe nachgelagerten Reaktorstufe, insbesondere der zweiten Reaktorstufe, gewonnen wird. Mit anderen Worten entstammt dann der dem Recyclekompressor zugeführte Restgasstrom nicht der ersten Reaktorstufe – also der Reaktorstufe, welcher der Synthesegasstrom zumindest teilweise unmittelbar zugeführt wird – sondern einer nachgelagerten Reaktorstufe. Weiter kann es sein, dass der Recyclekompressor den druckerhöhten Restgasstrom der ersten Reaktorstufe zuführt. Grundsätzlich kann der druckerhöhte Restgasstrom aber auch einer anderen Reaktorstufe der Vielzahl von Reaktorstufen zugeführt werden. Ebenso kann es sein, dass der druckerhöhte Restgasstrom aufgeteilt und mehreren Reaktorstufen der Mehrzahl von Reaktorstufen zugeführt wird.

Nach einer weiteren Ausgestaltung des vorschlagsgemäßen Verfahrens kann vorgesehen sein, dass der Restgasstrom aus einer prozesstechnisch zuletzt gelagerten Reaktorstufe der Vielzahl von Reaktorstufen gewonnen wird. Im Falle des Vorliegens zweier Reaktorstufen stellt die zweite Reaktorstufe die letztgelagerte Reaktorstufe dar. Diese und die vorangehende Variante erlaubt es ebenfalls, für ein Zusammenführen von Strömen erforderliche Druckverluste zu verringern.

Grundsätzlich kann der Rückgewinnungsstrom an einer beliebigen Stelle und aus LU103148 einem beliebigen Ursprung innerhalb der Methanol-Reaktoranordnung gewonnen werden. Der Rückgewinnungsstrom enthält unreagierten Wasserstoff aus einem unreagierten Restgas der ersten Reaktorstufe und/oder der zweiten Reaktorstufe. Eine Variante sieht vor, dass der Rückgewinnungsstrom zumindest teilweise aus dem unreagierten Restgas der ersten Reaktorstufe abgezweigt wird. Nach einer weiteren Variante kann der Rückgewinnungsstrom (sofern zwei Reaktorstufen vorgesehen sind) aus dem unreagierten Restgas der zweiten Reaktorstufe abgezweigt werden. Auch eine Abzweigung des Rückgewinnungsstroms aus sowohl dem unreagierten Restgas der ersten Reaktorstufe als auch aus dem unreagierten Restgas der zweiten Reaktorstufe ist denkbar. Es kann daher sein, dass der Rückgewinnungsstrom zumindest teilweise dem Recyclekompressor prozesstechnisch vorgelagert abgezweigt wird.

Grundsätzlich sei bemerkt, dass durch die Wasserstoffrückgewinnung aus dem Rückgewinnungsstrom und die zumindest teilweise erneute Zufuhr des H-Recyclestroms zur ersten Reaktorstufe, der Wasserstoffanteil in der ersten Reaktorstufe erhöht und somit die Stöchiometrie für die Methanolsynthese verbessert werden kann. Gleches gilt für den Fall der Zufuhr von externem Wasserstoff in den Synthesegasstrom (über den Wasserstoffstrom) und der sodann erfolgenden Zufuhr zur ersten Reaktorstufe. Ebenfalls gilt dies für eine Kombination einer von externem Wasserstoff und rückgewonnenem Wasserstoff aus dem Rückgewinnungsstrom.

Die Synthesegasreaktoranordnung kann einen Reformierungsreaktor oder einen Oxidationsreaktor umfassen. Insbesondere kann zum Gewinnen des Synthesegasstroms ein sauerstoffhaltiger Strom der Synthesegasreaktoranordnung zugeführt werden. Insbesondere kann vorgesehen sein, dass in der Synthesegasreaktoranordnung der Synthesegasstrom durch eine autotherme Reformierung in dem Reformierungsreaktor oder eine partielle Oxidation in dem Oxidationsreaktor aus dem kohlenstoffhaltigen Energieträgerstrom gewonnen wird.

Die Synthesegasreaktoranordnung kann neben einem Reaktor zur Erzeugung des Synthesegases weitere Vorrichtungen aufweisen. So kann die Synthesegasreaktoranordnung eine jeweils dem Reaktor prozesstechnisch vorgelagerte Vorrichtung zur Entschwefelung des kohlenstoffhaltigen Energieträgerstroms, eine Sättigungs-

stufe zur Sättigung des kohlenstoffhaltigen Energieträgerstroms mit Wasser, einen LU103148 Vor-Reformierungsreaktor (Pre-Reformer) zur Vorreformierung des kohlenstoffhaltigen Energieträgerstroms und/oder eine Vorrichtung zum Aufheizen des kohlenstoffhaltigen Energieträgerstroms aufweisen.

Grundsätzlich kann das Gewinnen des Synthesegasstroms aus dem Energieträgerstrom auf beliebige Art und Weise erfolgen. Bevorzugt ist, dass zum Gewinnen des Synthesegasstroms ein sauerstoffhaltiger Strom der Synthesegasreaktoranordnung zugeführt wird. Grundsätzlich kann der sauerstoffhaltige Strom neben dem Sauerstoff noch weitere Bestandteile aufweisen. So kann es sich bei dem sauerstoffhaltigen Strom auch um Umgebungsluft handeln.

Grundsätzlich kann der Synthesegasstrom etwa durch eine Dampfreformierung (mit einem Steam Reformer als Reformierungsreaktor) des kohlenstoffhaltigen Energieträgerstroms gewonnen werden. Die Verwendung eines Steam Reformers kann bei Zugabe von CO₂ oder Verwendung eines CO₂ reichen kohlenstoffhaltigen Energieträgerstroms (wie Biogas) sinnvoll sein.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass in der Synthesegasreaktoranordnung der Synthesegasstrom durch eine autotherme Reformierung aus dem kohlenstoffhaltigen Energieträgerstrom gewonnen wird, nämlich in dem erwähnten Reformierungsreaktor. Bei einer solchen autothermen Reformierung (ATR) stellt eine katalytische partielle Oxidation die für die endothermen Reformierungsreaktionen erforderliche Wärme bereit. Gegenüber einer reinen Dampfreformierung bietet die autotherme Reformierung den Vorteil, dass der Synthesegasstrom mit einem höheren Druck bereitgestellt werden kann. Alternativ oder zusätzlich kann es sein, dass in der Synthesegasreaktoranordnung der Synthesegasstrom durch eine partielle Oxidation aus dem kohlenstoffhaltigen Energieträgerstrom gewonnen wird, nämlich in dem erwähnten Oxidationsreaktor.

Grundsätzlich kann eine autotherme Reformierung auch mit Umgebungsluft betrieben werden. Bevorzugt ist jedoch, dass jener von dem sauerstoffhaltigen Strom umfasste Sauerstoff aus einer Luftzerlegungsvorrichtung zum Gewinnen eines Sauerstoffstroms aus Umgebungsluft gewonnen wird. Die Luftzerlegungsvorrichtung kann darüber hinaus auch zum Gewinnen eines Stickstoffstroms eingerichtet

sein. Insbesondere kann es dann sein, dass der sauerstoffhaltige Strom im We sentlichen Sauerstoff umfasst. Auf diese Weise wird der Anteil an inerten Gasen bei der Methanolsynthese verringert, sodass verschiedene Vorrichtungen der Anlage kleiner dimensioniert werden können. Vorzugsweise umfasst die Anlage zur Synthese von Methanol die Luftzerlegungsvorrichtung. LU103148

Nach einer weiteren Ausgestaltung des vorschlagsgemäßen Verfahrens kann vorgesehen sein, dass der von dem sauerstoffhaltigen Strom umfasste Sauerstoff aus der Elektrolyseanordnung gewonnen wird. Bei Erzeugung des externen Wasserstoffs im Wege einer Wasserelektrolyse fällt aufgrund der diesem Prozess zugrundeliegenden chemischen Reaktion auch Sauerstoff an. Eine Nutzung dieses ohnehin anfallenden Sauerstoffs für die Synthesegaserzeugung (autotherme Reformierung oder partielle Oxidation) gestaltet das vorschlagsgemäße Verfahren besonders effizient und verbessert zugleich dessen Ökobilanz. Andernfalls müsste der anfallende Sauerstoff für andere Zwecke gespeichert, weitergeleitet oder verworfen werden.

Nach einer weiteren Ausgestaltung des vorschlagsgemäßen Verfahrens kann vorgesehen sein, dass der Rückführungsstrom der Synthesegasreaktoranordnung prozesstechnisch vorgelagert zu dem Reformierungsreaktor oder dem Oxidationsreaktor zugeführt wird. Dies ermöglicht ein erneutes Hindurchtreten des Rückführungsstroms und der darin enthaltenen Bestandteile durch den Reformierungsreaktor (z. B. einen autothermen Reformierungsreaktor oder Steam Reformer) oder den Oxidationsreaktor (zur partiellen Oxidation). Dabei können die im Rückführungsstrom enthaltenen Bestandteile, insbesondere Methan, die in der Synthesegasreaktoranordnung stattfindenden (chemischen) Vorgänge erneut durchlaufen und zu Synthesegas umgesetzt werden. Sofern Katalysatoren verwendet werden, erlaubt dies, dass die Bestandteile des Rückführungsstroms dabei erneut in Kontakt mit den zur Synthesegaserzeugung verwendeten Katalysatoren kommen.

Nach einer weiteren Ausgestaltung des vorschlagsgemäßen Verfahrens kann vorgesehen sein, dass prozesstechnisch vorgelagert zum Reformierungsreaktor ein Vor-Reformierungsreaktor (Pre-Reformer) angeordnet ist, wobei der Rückführungsstrom der Synthesegasreaktoranordnung zwischen dem Vor-Reformierungsreaktor und dem Reformierungsreaktor zugeführt wird. Da die Bestandteile des Rückführungsstroms den Vor-Reformierungsreaktor bereits in einem vorangehen-

den Durchlauf durchlaufen haben, kann ggf. eine erneute Hindurchführung durch LU103148 den Vor-Reformierungsreaktor entfallen. Eine erneute Aufbereitung im Sinne eines Pre-Reformings kann daher entfallen.

Grundsätzlich kann der H-Recyclestrom eine beliebige Zusammensetzung aufweisen, sofern er den unreagierten Wasserstoff aus dem unreagierten Restgas der ersten Reaktorstufe enthält. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens ist vorgesehen, dass der H-Recyclestrom einen höheren molaren Anteil an Wasserstoff als der Rückgewinnungsstrom aufweist. Dies bezieht sich nicht nur auf den unreagierten Wasserstoff aus dem unreagierten Restgas der ersten Reaktorstufe, sondern auf den Wasserstoff im H-Recyclestrom insgesamt. Mit anderen Worten ist in dem H-Recyclestrom der Wasserstoff gegenüber dem Rückgewinnungsstrom angereichert. Ebenso ist es bevorzugt, dass der H-Recyclestrom einen höheren molaren Anteil an Wasserstoff als der Purge-Strom aufweist.

Grundsätzlich kann die Wasserstoffrückgewinnungsanordnung nach einem beliebigen Prinzip funktionieren, so etwa basierend auf einer Membrananordnung oder einer Kältevorrichtung. Nach einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens kann die Wasserstoffrückgewinnungsanordnung eine Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung (PSA) zum Gewinnen des H-Recyclestroms aus dem Rückgewinnungsstrom aufweisen. Auf diese Weise kann eine hohe Rückgewinnung an Wasserstoff im H-Recyclestrom erreicht werden. Ebenso sind die Druckverluste bei einer solchen Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung vertretbar. Eine hohe Wasserstoffreinheit ist zwar vorliegend grundsätzlich nicht erforderlich, kann aber dennoch erreicht werden. Es kann also sein, dass der H-Recyclestrom im Wesentlichen Wasserstoff aufweist.

Nach einer weiteren Ausgestaltung des vorschlagsgemäßen Verfahrens kann vorgesehen sein, dass die Wasserstoffrückgewinnungsanordnung einen Purge-Strom ausgibt, und/oder dass von dem Rückführungsstrom ein Purge-Strom abgezweigt wird, und/oder dass von dem Rückgewinnungsstrom ein Purge-Strom abgezweigt wird, und/oder dass von dem Restgasstrom ein Purge-Strom abgezweigt wird. Der Purge-Strom wird vorzugsweise einer Verfeuerung zugeführt oder einer Fackel zugeleitet.

Nach einer weiteren Ausgestaltung des vorschlagsgemäßen Verfahrens kann ein LU103148 Verhältnis eines durch eine Summe von in dem Purge-Strom vorliegenden kohlenstoffhaltigen Verbindungen gebildeten ersten Stoffmengenstroms relativ zu einem durch eine Summe von in dem Synthesegasstrom vorliegenden kohlenstoffhaltigen Verbindungen gebildeten zweiten Stoffmengenstroms einen Wert von 10^{-5} bis 0.4 annehmen, und vorzugsweise einen Wert von 0.0001 bis 0.3 annehmen, und weiter vorzugsweise einen Wert von 0.0005 bis 0.21 annehmen. Der erste und/oder zweite Stoffmengenstrom kann insbesondere CO, CO₂, CH₄ und/oder Methanol als kohlenstoffhaltige Verbindungen umfassen. Insbesondere kann das besagte Verhältnis einen Wert von ungefähr 0.0005, 0.05 oder 0.22, vorzugsweise von genau 0.0005, 0.015 oder 0.22 annehmen. Diese (geringen) Verhältnisse können im Vergleich zum Stand der Technik verringerte Emissionen verkörpern. Ferner kann bei einem Verfahren oder Anlagen, die auf die besagten Verschaltungen zurückgreifen, der Recyclestrom bei der Methanolsynthese gering gehalten werden.

Nebst dem beschriebenen Verfahren zur Synthese von Methanol wird die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe auch durch eine Anlage zur Synthese von Methanol gelöst.

Vorgeschlagen wird eine Anlage zur Synthese von Methanol mit einer Synthesegasreaktoranordnung zum Gewinnen eines Synthesegasstroms mit Wasserstoff und Kohlenstoffoxiden aus einem der Synthesegasreaktoranordnung zugeführten kohlenstoffhaltigen Energieträgerstrom, optional mit einem Synthesegaskompressor zur Druckerhöhung des Synthesegasstroms, mit einer Methanol-Reaktoranordnung, die eine erste Reaktorstufe und optional eine zweite Reaktorstufe aufweist, mit einem Recyclekompressor, und optional mit einer Wasserstoffrückgewinnungsanordnung. Ferner umfasst die Anlage eine Einrichtung zum zumindest teilweisen Zuführen des (optional druckerhöhten) Synthesegasstroms in die erste Reaktorstufe zur zumindest teilweisen Umwandlung in Methanol. Bei der „Einrichtung“ kann es sich um eine körperliche Vorrichtung handeln, die zum zumindest teilweisen Zuführen des (optional druckerhöhten) Synthesegasstroms in die erste Reaktorstufe eingerichtet ist. Eine solche „Einrichtung“ kann beispielsweise eine Leitung sein. Die „Einrichtung“ kann allgemeine Ventilsysteme, Steuer- und Regelsysteme umfassen.

Die Anlage kann weiterhin eine optionale Einrichtung zum Zuführen von unreakiertem Restgas der ersten Reaktorstufe zur optionalen zweiten Reaktorstufe zur zumindest teilweisen Umwandlung in Methanol aufweisen. Bei der „Einrichtung“ kann es sich um eine körperliche Vorrichtung handeln, die zum Zuführen von unreakiertem Restgas der ersten Reaktorstufe zur optionalen zweiten Reaktorstufe eingerichtet ist. Eine solche „Einrichtung“ kann beispielsweise eine Leitung sein. Die „Einrichtung“ kann allgemeine Ventilsysteme, Pumpensysteme, Steuer- und Regelsysteme umfassen. LU103148

Die Anlage umfasst weiterhin eine Einrichtung zur Gewinnung eines Restgasstroms aus der Methanol-Reaktoranordnung mit unreagierten Kohlenstoffoxiden. Unter dieser „Einrichtung“ ist eine körperliche Vorrichtung zu verstehen, die zur Gewinnung eines Restgasstroms aus der Methanol-Reaktoranordnung mit unreagierten Kohlenstoffoxiden eingerichtet ist. Beispielsweise kann es sich dabei um eine Methanol-Trennvorrichtung samt zugehörigem Leitungssystem handeln.

Ferner umfasst die Anlage einer Einrichtung zum Zuführen des Restgasstroms in den Recyclekompressor zur Druckerhöhung des Restgasstroms. Bei der „Einrichtung“ kann es sich um eine körperliche Vorrichtung handeln, die zum Zuführen des Restgasstroms in den Recyclekompressor eingerichtet ist. Eine solche „Einrichtung“ kann beispielsweise eine Leitung sein. Die „Einrichtung“ kann allgemeine Ventilsysteme, Pumpensysteme, Steuer- und Regelsysteme umfassen.

Die Anlage umfasst zudem eine Einrichtung zum Zuführen des druckerhöhten Restgasstroms in die Methanol-Reaktoranordnung zur zumindest teilweisen Umwandlung in Methanol. Bei der „Einrichtung“ kann es sich um eine körperliche Vorrichtung handeln, die zum Zuführen des druckerhöhten Restgasstroms in die Methanol-Reaktoranordnung eingerichtet ist. Eine solche „Einrichtung“ kann beispielsweise eine Leitung sein. Die „Einrichtung“ kann allgemeine Ventilsysteme, Steuer- und Regelsysteme umfassen.

Ferner kann die Anlage optional eine Einrichtung zum Zuführen eines unreagierten Restgas der ersten und/oder zweiten Reaktorstufe aufweisenden Rückgewinnungsstroms in die Wasserstoffrückgewinnungsanordnung zum Gewinnen eines H-Recyclestroms umfassen, wobei der H-Recyclestrom unreagierten Wasserstoff aus dem unreagierten Restgas der ersten Reaktorstufe und/oder aus dem unreagierten

Restgas der zweiten Reaktorstufe umfasst. Bei der „Einrichtung“ kann es sich um LU103148 eine körperliche Vorrichtung handeln, die zum Zuführen eines unreagiertes Restgas der ersten und/oder zweiten Reaktorstufe aufweisenden Rückgewinnungsstroms in die Wasserstoffrückgewinnungsanordnung eingerichtet ist. Eine solche „Einrichtung“ kann beispielsweise eine Leitung sein. Die „Einrichtung“ kann allgemeine Ventilsysteme, Pumpensysteme, Steuer- und Regelsysteme umfassen. Ferner kann die Anlage optional eine Einrichtung zum erneuten Zuführen des unreagierten Wasserstoffs des H-Recyclestroms in die erste Reaktorstufe zur zumindest teilweisen Umwandlung in Methanol aufweisen. Bei der „Einrichtung“ kann es sich um eine körperliche Vorrichtung handeln, die zum erneuten Zuführen des unreagierten Wasserstoffs des H-Recyclestroms in die erste Reaktorstufe eingerichtet ist. Eine solche „Einrichtung“ kann beispielsweise eine Leitung sein. Die „Einrichtung“ kann allgemeine Ventilsysteme, Steuer- und Regelsysteme umfassen.

Die Anlage ist gekennzeichnet durch eine Einrichtung zum Zuführen eines Wasserstoffstroms mit externem Wasserstoff zu einem der Ströme vor- oder nachgelagert zur Synthesegasreaktoranordnung. Vorteilhaft kann eine Zuführung des Wasserstoffstroms mit externem Wasserstoff in den Synthesegasstrom sein. Bei der „Einrichtung“ kann es sich um eine körperliche Vorrichtung handeln, die zum Zuführen eines Wasserstoffstroms mit externem Wasserstoff in den Synthesegasstrom eingerichtet ist. Diese „Einrichtung“ kann beispielsweise eine Leitung sein. Die „Einrichtung“ kann allgemeine Ventilsysteme, Steuer- und Regelsysteme umfassen. Auch kann die „Einrichtung“ einen Wasserstoffkompressor umfassen.

Die Anlage ist ferner gekennzeichnet durch eine oder mehrere Einrichtung(en) zum Abzweigen und Zuführen eines Teils des Restgasstroms, und/oder des optionalen Rückgewinnungsstroms, und/oder eines der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung nachgelagerten Stroms in die Synthesegasreaktoranordnung als Rückführungsstrom. Bei der/den genannten „Einrichtung(en)“ kann es sich um körperliche Vorrichtung(en) handeln, die zum Abzweigen und Zuführen eines Teils des Restgasstroms, und/oder des optionalen Rückgewinnungsstroms, und/oder eines der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung nachgelagerten Stroms in die Synthesegasreaktoranordnung als Rückführungsstrom eingerichtet ist/sind. Diese „Einrichtung“ kann beispielsweise eine Leitung sein. Die „Einrichtung“ kann allgemeine Ventilsysteme, Steuer- und Regelsysteme umfassen.

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 Zeichnungen erläutert. In den Zeichnungen zeigen

- Fig. 1 schematisch das Fließbild einer aus dem Stand der Technik bekannten Anlage zur Synthese von Methanol,
- Fig. 2 schematisch das Fließbild der Anlage zur Synthese von Methanol nach Figur 1, jedoch mit weiteren aus dem Stand der Technik bekannten Spezifikationen,
- Fig. 3 schematisch das Fließbild einer Anlage zur Ausführung des vorschlagsgemäßen Verfahrens gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel,
- Fig. 4 schematisch das Fließbild einer Anlage zur Ausführung des vorschlagsgemäßen Verfahrens gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel,
- Fig. 5 schematisch das Fließbild einer Anlage zur Ausführung des vorschlagsgemäßen Verfahrens gemäß einem dritten Ausführungsbeispiel,
- Fig. 6 schematisch das Fließbild einer Anlage zur Ausführung des vorschlagsgemäßen Verfahrens gemäß einem vierten Ausführungsbeispiel,
- Fig. 7 schematisch das Fließbild einer Anlage zur Ausführung des vorschlagsgemäßen Verfahrens gemäß einem fünften Ausführungsbeispiel,

- Fig. 8 schematisch das Fließbild einer Anlage zur Ausführung des vor- schlagsgemäßen Verfahrens, wobei der externe Wasserstoff auf Basis einer Wasserelektrolyse erzeugt wird, LU103148
- Fig. 9 schematisch das Fließbild einer Anlage zur Ausführung des vor- schlagsgemäßen Verfahrens gemäß einem weiteren Ausführungsbei- spiel,
- Fig. 10 schematisch das Fließbild einer Anlage zur Ausführung des vor- schlagsgemäßen Verfahrens gemäß einem weiteren Ausführungsbei- spiel.

Die in der Fig. 1 gezeigte aus dem Stand der Technik bekannte Anlage dient der Synthese von Methanol 1. Soweit nicht anders angegeben oder erläutert, lassen sich die aus dieser Anlage bekannten Komponenten oder Prozesse auf die erfin- dungsgemäß vorgeschlagene Anlage bzw. das vorgeschlagene Verfahren übertra- gen. Dies gilt auch für die verwendeten Bezugszeichen. Jene aus dem Stand der Technik bekannten oder über die Ausführungsbeispiele hinweg gleichbedeutenden Merkmale seien – um unnötige Wiederholungen zu vermeiden – jeweils nur einmal erläutert.

Figur 1 zeigt die Zufuhr eines aus z. B. Erdgas oder Biogas gebildeten und damit kohlenstoffhaltigen Energieträgerstroms 11 in eine Synthesegasreaktoranordnung 13. In der Synthesegasreaktoranordnung 13 wird aus dem Energieträgerstrom 11 ein Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid umfassender Synthe- segasstrom 2 erzeugt. Die Synthesegasreaktoranordnung 13 kann einen Reformierungsreaktor 30 oder einen Oxidationsreaktor 31 aufweisen. Angenommen die Synthesegasreaktoranordnung 13 umfasst einen Reformierungsreaktor 30, so fin- det in der Synthesegasreaktoranordnung 13 eine autotherme Reformierung zum Gewinnen des Synthesegasstroms 2 statt. Für die autotherme Reformierung wird ein sauerstoffhaltiger Strom 22 zugeführt, welcher hier aus einer Luftzerlegungs- vorrichtung 23 gewonnen wurde und im Wesentlichen Sauerstoff umfasst. Die Luftzerlegungsvorrichtung 23 ist dabei zum Gewinnen eines Sauerstoffstroms – hier also des sauerstoffhaltigen Stroms 22 – aus der Umgebungsluft eingerichtet. Der Synthesegasstrom 2 wird zunächst einer Wärmerückgewinnungsvorrichtung 10 zugeführt, in welcher der Synthesegasstrom 2 abgekühlt wird und auf diese

Weise ein Teil der bei der autothermen Reformierung erzeugten Wärme zurückgewonnen wird. Der Synthesegasstrom 2 wird danach einem Synthesegaskompressor 3 der Anlage zur weiteren Druckerhöhung zugeführt. LU103148

Anschließend wird der Synthesegasstrom 2 der ersten Reaktorstufe 21a einer Methanol-Reaktoranordnung 4 zugeführt, in welcher ersten Reaktorstufe 21a eine Methanolsynthese stattfindet und zumindest ein Teil des Synthesegasstroms 2 in Methanol 1 umgewandelt wird. Im Anschluss daran wird unreagiertes Restgas 16a der ersten Reaktorstufe 21a zur zumindest teilweisen Umwandlung in Methanol 1 einer zweiten Reaktorstufe 21b der Methanol-Reaktoranordnung 4 zugeführt. Aus der Methanol-Reaktoranordnung 4 wird sodann ein Restgasstrom 15 mit unreagierten Kohlenstoffoxiden gewonnen, der einem Recyclekompressor zugeführt wird.

Die Anlage weist eine als Druckwechsel-Adsorptionsanlage 24 – welche auch als PSA bezeichnet werden kann – ausgebildete Wasserstoffrückgewinnungsanordnung 5 auf, welche aus einem Rückgewinnungsstrom 6 einen H-Recyclestrom 7 gewinnt, welcher H-Recyclestrom 7 im Wesentlichen Wasserstoff umfasst. Der Rückgewinnungsstrom 6 wird getreu dem in Figur 1 dargestellten Anlagenkonzept aus unreagiertem Restgas 16a der ersten Reaktorstufe abgezweigt. Ebenso wird das verbleibende Gas von der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung 5 als Purge-Strom 8 ausgegeben und anschließend in einer – hier nicht dargestellten – befeuerten Heizvorrichtung der Anlage verfeuert. Der H-Recyclestrom 7 wird dem Restgasstrom 15 zugeführt.

Wie schon erwähnt weist die Anlage einen Recyclekompressor 14 auf, welcher den Restgasstrom 15 komprimiert. Der Restgasstrom 15 weist unreagiertes Restgas 16b der zweiten Reaktorstufe 21b auf, welches seinerseits im Wesentlichen diejenigen Bestandteile des Synthesegases aufweist, welche in der Methanol-Reaktoranordnung 4 nicht in Methanol 1 umgewandelt wurden. Entsprechend weist der Restgasstrom 15 insbesondere unreagierte Kohlenstoffoxide auf. Der somit druckerhöhte Restgasstrom 15 wird zu einem ersten Teil erneut der Methanol-Reaktoranordnung 4 zugeführt, nämlich der ersten Reaktorstufe.

Das unreagierte Restgas 16a, b wird aus einer ersten Methanol-Trennvorrichtung 17a und einer zweiten Methanol-Trennvorrichtung 17b der Methanol-Reaktoran-

ordnung 4 gewonnen. Durch Kondensation wird in diesen jeweils das unreagierte Restgas 16a, b einerseits und ein jeweiliger erster und zweiter Rohmethanolstrom 19a, b andererseits gewonnen. Die Rohmethanolströme 19a, b werden dann einer Destillation 20 der Anlage zugeführt, sodass das Methanol 1 aus den Rohmethanolströmen 19a, b gewonnen werden kann. Die erste Methanol-Trennvorrichtung 17a ist der ersten Reaktorstufe 21a prozesstechnisch nachgeschaltet. Die zweite Methanol-Trennvorrichtung 17b ist der zweiten Reaktorstufe 21b prozesstechnisch nachgeschaltet. LU103148

Bei der Anlage der Fig. 1 weist die Methanol-Reaktoranordnung 4 – wie erwähnt – zwei prozesstechnisch hintereinander geschaltete Reaktorstufen 21a, b zur Methanolsynthese auf. Dabei weist die erste Reaktorstufe 21a zwei zueinander parallel angeordnete isotherme Reaktoren und die zweite Reaktorstufe 21b einen einzelnen isothermen Reaktor auf. Jeder der beiden Methanol-Trennvorrichtungen 17a, 17b wird dabei der Produktstrom aus jeweils einer Reaktorstufe 21a, b zugeführt. Dabei wird diejenige Reaktorstufe 21a, welcher der Synthesegasstrom 2 direkt zugeführt wird, als erste Reaktorstufe 21a bezeichnet. Die Reaktorstufe 21b ist dieser dann in dem Sinne prozesstechnisch nachgelagert, dass ihr das unreagierte Restgas 16a aus der ersten Reaktorstufe 21a zur Umwandlung in Methanol 1 zugeführt wird.

Der Restgasstrom 15 weist neben den bereits genannten unreagierten Kohlenstoffoxiden auch unreagierten Wasserstoff aus der ersten Reaktorstufe 21a auf. Den jedweder unreagierte Wasserstoff aus dem Restgas 16a der ersten Reaktorstufe 21a wird der zweiten Reaktorstufe 21b zugeführt. Da auch in der zweiten Reaktorstufe 21b keine vollständige Reaktion des Wasserstoffs stattfindet, weist das unreagierte Restgas 16b der zweiten Reaktorstufe 21b auch unreagierten Wasserstoff aus der ersten Reaktorstufe 21a auf.

Bei der Anlage nach Fig. 1 nimmt ein Verhältnis eines durch eine Summe von in dem Purge-Strom 8 vorliegenden kohlenstoffhaltigen Verbindungen gebildeten ersten Stoffmengenstroms relativ zu einem durch eine Summe von in dem Synthesegasstrom 2 vorliegenden kohlenstoffhaltigen Verbindungen gebildeten zweiten Stoffmengenstroms einen Wert von ungefähr oder genau 0.22 an.

Die in der Figur 2 gezeigte Anlage umfasst sämtliche Bestandteile der bereits in LU103148 Figur 1 dargestellten Anlage. Gleichwohl spezifiziert Figur 2 die Art der Synthesegaserzeugung auf Basis einer autothermen Reformierung in einem Reformierungsreaktor 30. Vorgelagert zum Eintritt in den Reformierungsreaktor 30 wird der Energieträgerstrom 11 durch einen Vor-Reformierungsreaktor 29 geleitet. Nach Zugabe von Wasserdampf 33 tritt der vor-reformierte Energieträgerstrom 11 in den Reformierungsreaktor 30 ein. Im Anschluss daran tritt ein erzeugter Synthesegasstrom 2 in eine Wärmerückgewinnungseinrichtung 10 ein.

Figur 3 zeigt ein erstes Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Anlage. Die Synthesegaserzeugung erfolgt hierbei in einem Reformierungsreaktor 30 (vgl. die vorangehenden Ausführungen zu Figur 2). Der Reformierungsreaktor 30 stellt somit bei diesem Beispiel die Synthesegasreaktoranordnung 13 bzw. einen Teil der Synthesegasreaktoranordnung 13 bereit. Dem Synthesegasstrom 2 wird zwischen der Wärmerückgewinnungsvorrichtung 10 und Eintritt in den Synthesegaskompressor 3 ein Wasserstoffstrom 35 mit externem Wasserstoff zugeführt. Der Wasserstoffstrom 35 wird vor dem Zuführen in den Synthesegasstrom 2 mittels eines Wasserstoffkompressors 45 druckerhöht. Ferner wird ein Teil des Rückgewinnungsstroms 6 (alternativ aus dem Restgas 16a) abgezweigt und der Synthesegasreaktoranordnung 13 als Rückführungsstrom 40 zugeführt, nämlich unmittelbar zwischen Vor-Reformierungsreaktor 29 und Reformierungsreaktor 30. Alternativ oder zusätzlich kann aus – wie in gestrichelten Linien gekennzeichnet – einem der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung 5 (hier beispielhaft einer Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung 24) nachgelagerten Strom 71 ein Rückführungsstrom 40 abgezweigt werden. Der Rückführungsstrom 40 wird der Synthesegasreaktoranordnung 13 als Rückführungsstrom 40 zugeführt, nämlich unmittelbar zwischen Vor-Reformierungsreaktor 29 und Reformierungsreaktor 30.

Das zweite Ausführungsbeispiel der vorschlagsgemäßen Anlage, dargestellt in der Fig. 4, unterscheidet sich von dem Ausführungsbeispiel der Fig. 3 darin, dass der Rückgewinnungsstrom 6 aus dem Restgasstrom 15 bzw. dem Restgas 16b (nachgelagert zur zweiten Reaktorstufe 21b) abgezweigt wird. Wie schon beim Ausführungsbeispiel nach Fig. 3 wird der H-Recyclestrom 7 dem Restgas 16b der der ersten Reaktorstufe 21a nachgelagerten zweiten Reaktorstufe 21b zugeführt. Alternativ kann der H-Recyclestrom 7 vor dem Synthesegaskompressor 3 dem Synthesegasstrom zugeführt werden. Speziell erfolgt diese Zuführung vor der Druck-

erhöhung durch den Recyclekompressor 14. Der Wasserstoff in dem H-Recyclestrom 7 entsprechend dem unreagierten Wasserstoff aus dem Restgas 16a der ersten Reaktorstufe 21a im Rückgewinnungsstrom 6 erhält auf diese Weise mit dem sonstigen unreagierten Restgas 16b der zweiten Reaktorstufe 21b und insbesondere mit unreagierten Kohlenstoffoxiden eine Druckerhöhung durch den Recyclekompressor 14. Diese Druckerhöhung erfolgt vor der erneuten Zuführung dieses unreagierten Wasserstoffes zu der ersten Reaktorstufe 21a. Wie schon im Beispiel nach Figur 3 gezeigt, kann auch bei diesem Beispiel – wie in gestrichelten Linien gekennzeichnet – aus einem der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung 5 (hier beispielhaft einer Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung 24) nachgelagerten Strom 71 ein Rückführungsstrom 40 abgezweigt werden. Der Rückführungsstrom 40 wird der Synthesegasreaktoranordnung 13 als Rückführungsstrom 40 zugeführt, nämlich unmittelbar zwischen Vor-Reformierungsreaktor 29 und Reformierungsreaktor 30. Wie beim Beispiel nach Figur 3 kann auch ein Teil des Rückgewinnungsstroms 6 abgezweigt und der Synthesegasreaktoranordnung 13 als Rückführungsstrom zugeführt werden.

Das dritte Ausführungsbeispiel der vorschlagsgemäßen Anlage, dargestellt in Fig. 5, unterscheidet sich von dem Ausführungsbeispiel der Fig. 4 darin, dass es sich bei der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung 5 um eine Membrananordnung 25 handelt. Ein in der Membrananordnung 25 gewonnener H-Recyclestrom 7 wird dem Wasserstoffstrom 35 vor dem Zuführen in den Synthesegasstrom 2 über den Wasserstoffkompressor 45 zugeführt und dort druckerhöht. Ein Teil des Rückgewinnungsstroms 6 (hier abgezweigt vom Restgas 16b bzw. Restgasstrom 15) wird nach Durchtreten der Membrananordnung 25 der Synthesegasreaktoranordnung 13 als Rückführungsstrom 40 zugeführt. Dies kann auch als „Abzweigung“ aus einem der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung 5 nachgelagerten Stroms 71 verstanden werden. Eine „Abzweigung“ meint nicht zwingend eine leitungstechnische Abzweigung, sondern kann auch als „Zuführung zur“ oder „Leitung zur“ (z. B. zur Synthesegasreaktoranordnung 13) verstanden werden. Die Zuführung erfolgt vorgelagert zum Reformierungsreaktor 30. Von dem Rückführungsstrom 40 wird ein Purgestrom 8 abgezweigt und abgebrannt. Bei diesem Ausführungsbeispiel erfolgt keine Rückführung des H-Recyclestroms 7 zum Restgas 16b bzw. Restgasstrom 15, allerdings über den Wasserstoffkompressor 45 zurück in den Syntheseloop.

Das vierte Ausführungsbeispiel der vorschlagsgemäßen Anlage, dargestellt in Fig. LU103148 6, unterscheidet sich von dem Ausführungsbeispiel nach Fig. 5 darin, dass der Purgestrom 8 nicht von dem Rückführungsstrom 40 (Fig. 5), sondern unmittelbar vom Rückgewinnungsstrom 6 abgezweigt wird. Jener der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung 5 nachgelagerte Strom 71 wird bei diesem Beispiel unmittelbar als Rückführungsstrom 40 zur Synthesegasreaktoranordnung 13 bzw. vor den Reformierungsreaktor 30 rückgeführt. Eine „Abzweigung“ im leitungstechnischen Sinne erfolgt nicht, allerdings kann auch eine unmittelbare Rückführung im Sinne der hier verwendeten Terminologie als „Abzweigung“ verstanden werden.

Das fünfte Ausführungsbeispiel der vorschlagsgemäßen Anlage, dargestellt in Fig. 7, unterscheidet sich von den vorangehenden Ausführungsbeispielen durch einen Verzicht auf eine Wasserstoffrückgewinnungsanordnung 5 samt H-Recyclestrom 7 und Rückgewinnungsstrom 6. Aus dem Restgasstrom 15 wird ein Rückführungsstrom 40 abgezweigt und der Synthesegasreaktoranordnung 13 zugeführt, nämlich zwischen Vor-Reformierungsreaktor 29 und Reformierungsreaktor 30. Von dem Rückgewinnungsstrom 40 wird ein Purge-Strom 8 abgezweigt und abgebrannt. Bei der Anlage nach Fig. 7 nimmt ein Verhältnis eines durch eine Summe von in dem Purge-Strom 8 vorliegenden kohlenstoffhaltigen Verbindungen gebildeten ersten Stoffmengenstroms relativ zu einem durch eine Summe von in dem Synthesegasstrom 2 vorliegenden kohlenstoffhaltigen Verbindungen gebildeten zweiten Stoffmengenstroms einen Wert von ungefähr oder genau 0,0008 an.

Figur 8 zeigt einen Ausschnitt einer vorschlagsgemäßen Anlage, bei welcher jener dem Reformierungsreaktor 30 zugeführte sauerstoffhaltige Strom 22 nicht aus einer Luftzerlegungsvorrichtung 23, sondern aus einer Elektrolyseanordnung 60 gewonnen wird. Der sauerstoffhaltige Strom 22 kann mit Sauerstoff aus einer anderweitigen Quelle, z. B. einer Luftzerlegungsvorrichtung 23, ergänzt werden. Dabei handelt es sich um eine Elektrolyseanordnung 60 zur Wasserelektrolyse. Dabei entsteht Sauerstoff (O_2) und Wasserstoff (H_2), wobei der Sauerstoff vor dem Ausbilden des sauerstoffhaltigen Stroms 22 druckerhöht wird/werden kann. Der bei der Elektrolyse anfallende Wasserstoff kann ebenfalls genutzt werden, nämlich indem ein Elektrolyse-Wasserstoffstrom 50 dem Synthesegasstrom 2 als Wasserstoffstrom 35 nach Druckerhöhung durch den Wasserstoffkompressor 45 zugeführt wird. Entsprechend kann der dem Synthesegasstrom 2 zugeführte externe Wasserstoff der Elektrolyseanordnung 60 entstammen. Aus Übersichtlichkeitsgründen

seien die in den Figuren 1 bis 7 dargestellten Anlagenkomponenten und Ströme in LU103148 der Figur 8 in Form einer Klammer ausgeklammert, nämlich jene Komponenten und Ströme zwischen der ersten Reaktorstufe 21a und dem erzeugten Methanol 1. Sämtliche der in den Figuren 3 bis 7 gezeigten Ausführungsbeispiele, Merkmale und Ströme können mit der in Figur 8 illustrierten Erzeugung von externem Wasserstoff durch eine Elektrolyseanordnung 60 kombiniert werden. Dies gilt auch für die Verwendung eines Oxidationsreaktors 31 anstelle eines Reformierungsreaktors. Insbesondere kann die Methanol-Reaktoranordnung 4 bei diesem Beispiel nur eine einzige Reaktorstufe aufweisen, gleichsam aber auch mehrere Reaktorstufen. Auch bei diesem Beispiel kann ein Restgasstrom 15 in einem Recyclekompressor 14 druckerhöht werden. Nach der Druckerhöhung (aber auch zuvor) kann aus dem Restgasstrom 15 ein Rückführungsstrom 40 abgezweigt und vor den Reformierungsreaktor 30 rückgeführt werden. Von dem Restgasstrom 15 kann zudem ein Purgestrom 8 abgezweigt und abgebrannt werden. Bei dem Beispiel nach Fig. 8 kann es sich bei dem kohlenstoffhaltigen Energieträgerstrom 11 insbesondere um Biogas oder ein anderweitiges CO_2 reiches Gas, beispielsweise mit CO_2 versetztes Erdgas, handeln. Es sei erwähnt, dass bei der Verwendung von Biogas als kohlenstoffhaltigen Energieträgerstrom 11 der Pre-Reformer 29 entfallen kann, da Biogas kaum höhere Kohlenwasserstoffe umfasst.

Fig. 9 zeigt ein Ausführungsbeispiel der vorschlagsgemäßen Anlage, bei der im Unterschied zum Ausführungsbeispiel nach Fig. 7 auf einen Synthesegaskompressor 3 verzichtet wird. Aus dem Restgasstrom 15 wird nach dessen Druckerhöhung im Recyclekompressor 14 ein Rückführungsstrom 40 abgezweigt und der Synthesegasreaktoranordnung 13 zugeführt, nämlich zwischen Vor-Reformierungsreaktor 29 und Reformierungsreaktor 30. In einer Alternative kann der Rückführungsstrom auch vor der Druckerhöhung abgezweigt, in einem separaten Kompressor verdichtet und der Synthesegasreaktoranordnung 13 zugeführt werden. Von dem Restgasstrom 15 wird ein Purge-Strom 8 abgezweigt und abgebrannt. Bei der Anlage nach Fig. 9 nimmt ein Verhältnis eines durch eine Summe von in dem Purge-Strom 8 vorliegenden kohlenstoffhaltigen Verbindungen gebildeten ersten Stoffmengenstroms relativ zu einem durch eine Summe von in dem Synthesegasstrom 2 vorliegenden kohlenstoffhaltigen Verbindungen gebildeten zweiten Stoffmengenstroms einen Wert von ungefähr oder genau 0,005 an.

Fig. 10 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel der vorschlagsgemäßen Anlage, wo- LU103148 bei der Reformierungsreaktor 30 als Steam Reformer ausgebildet ist. Ein kohlenstoffhaltiger Energieträgerstrom 11 wird zunächst einer Präparationsstufe 71 zugeführt und sodann unter Zugabe von Wasserdampf 72 und CO₂ dem als Steam Reformer ausgebildeten Reformierungsreaktor 30 zugeführt. Es ist lediglich eine Methanol-Reaktoranordnung 4 mit einer einzelnen Reaktorstufe (die erste Reaktorstufe 21a) vorgesehen. Entsprechend ist auch lediglich eine der Reaktorstufe 21 nachgeschaltete erste Methanol-Trennvorrichtung 17a vorgesehen. Aus dem Restgasstrom 15 wird ein Rückführungsstrom 40 abgezweigt und vor den Reformierungsreaktor 30 rückgeführt. Bei diesem Ausführungsbeispiel kann es sich bei dem kohlenstoffhaltigen Energieträgerstrom 11 um denselben Energieträger handeln wie bei den Ausführungsbeispielen nach Fig. 1 bis 7, aber auch um Biogas. Bei der Anlage nach Fig. 10 nimmt ein Verhältnis eines durch eine Summe von in dem Purge-Strom 8 vorliegenden kohlenstoffhaltigen Verbindungen gebildeten ersten Stoffmengenstroms relativ zu einem durch eine Summe von in dem Synthesegasstrom 2 vorliegenden kohlenstoffhaltigen Verbindungen gebildeten zweiten Stoffmengenstroms einen Wert von ungefähr oder genau 0.015 oder gar Werte < 0.015 an.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Synthese von Methanol (1), wobei ein kohlenstoffhaltiger Energieträgerstrom (11) einer Synthesegasreaktoranordnung (13) zum Gewinnen eines Synthesegasstroms (2) mit Wasserstoff und Kohlenstoffoxiden zugeführt wird, wobei der Synthesegasstrom (2) zur zumindest teilweisen Umwandlung in Methanol (1) zumindest teilweise einer ersten Reaktorstufe (21a) einer Methanol-Reaktoranordnung (4) zugeführt wird, wobei optional im Anschluss daran unreagiertes Restgas (16a) der ersten Reaktorstufe (21a) zur zumindest teilweisen Umwandlung in Methanol (1) einer zweiten Reaktorstufe (21b) der Methanol-Reaktoranordnung (4) zugeführt wird, wobei aus der Methanol-Reaktoranordnung (4) ein Restgasstrom (15) mit unreagierten Kohlenstoffoxiden gewonnen wird, welcher Restgasstrom (15) einem Recyclekompressor (14) zur Druckerhöhung des Restgasstroms (15) zugeführt wird, wobei der druckerhöhte Restgasstrom (15) der Methanol-Reaktoranordnung (4) zur zumindest teilweisen Umwandlung in Methanol (1) zugeführt wird, wobei optional ein unreagiertes Restgas (16a, 16b) der ersten und/oder zweiten Reaktorstufe (21a, 21b) aufweisender Rückgewinnungsstrom (6) einer Wasserstoffrückgewinnungsanordnung (5) zum Gewinnen eines H-Recyclestroms (7) zugeführt wird, welcher H-Recyclestrom (7) unreagierten Wasserstoff aus dem unreagierten Restgas (16a) der ersten Reaktorstufe (21a) und/oder aus dem unreagierten Restgas (16b) der zweiten Reaktorstufe (21b) umfasst, wobei der unreagierte Wasserstoff des H-Recyclestroms (7) erneut der ersten Reaktorstufe (21a) zur zumindest teilweisen Umwandlung in Methanol (1) zugeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass vor- oder nachgelagert zur Synthesegasreaktoranordnung einem der Ströme (2, 6, 7, 11, 15) ein Wasserstoffstrom (35) mit externem Wasserstoff zugeführt wird, und dass ein Teil des Restgasstroms (15), und/oder des optionalen Rückgewinnungsstroms (6), und/oder eines der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung (5) nachgelagerten Stroms (71) abgezweigt und der Synthesegasreaktoranordnung (13) als Rückführungsstrom (40) zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Synthesegasstrom (2) einem Synthesegaskompressor (3) zur Druckerhöhung zugeführt wird. LU103148
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Synthesegasstrom (2) einer Wärmerückgewinnungsvorrichtung (10) zum Rückgewinnen von Wärme aus dem Synthesegasstrom (2) und danach dem Synthesegaskompressor (3) zugeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserstoffstrom (35) dem Synthesegasstrom (2) nach dessen Austritt aus der Wärmerückgewinnungsvorrichtung (10) zugeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserstoffstrom (35) dem Synthesegasstrom (2) vor dessen Zuführung in den Synthesegaskompressor (3) zugeführt wird.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dem Wasserstoffstrom (35) zusätzlich unreagierter Wasserstoff aus dem H-Recyclestrom (7) zugeführt wird.
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserstoffstrom (35) vor dem Zuführen in die Methanol-Reaktoranordnung (4), insbesondere in den Synthesegasstrom (2), mittels eines Wasserstoffkompressors (45) druckerhöht wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass der unreagierte Wasserstoff aus dem H-Recyclestrom (7) dem Wasserstoffstrom (35) über den Wasserstoffkompressor (45) zugeführt wird, insbesondere dass der unreagierte Wasserstoff und der externe Wasserstoff gemeinsam mittels des Wasserstoffkompressors (45) druckerhöht werden.
9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der unreagierte Wasserstoff aus dem H-Recyclestrom (7) dem unreaktierten Restgas (16b) der zweiten Reaktorstufe (21b) zugeführt wird.

10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der externe Wasserstoff dem Wasserstoffstrom (35) aus einem Elektrolyse-Wasserstoffstrom (50) zugeführt wird, der aus einer Elektrolyseanordnung (60) zum Zerlegen von Wasser in den externen Wasserstoff und Sauerstoff gewonnen wird.

11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Methanol-Reaktoranordnung (4) eine erste Methanol-Trennvorrichtung (17a) zum Gewinnen des unreagierten Restgases (16a) der ersten Reaktorstufe (21a) und eines ersten Rohmethanolstroms (19a) der ersten Reaktorstufe (21a) umfasst, insbesondere, dass die erste Methanol-Trennvorrichtung (17) eine erste Kondensationsvorrichtung (18a) zum Gewinnen des unreagierten Restgases (16a) der ersten Reaktorstufe (21a) und des ersten Rohmethanolstroms (19a) der ersten Reaktorstufe (21a) durch Kondensation umfasst, und optional weiterhin dadurch gekennzeichnet, dass die Methanol-Reaktoranordnung (4) eine zweite Methanol-Trennvorrichtung (17b) zum Gewinnen des unreagierten Restgases (16b) der zweiten Reaktorstufe (21b) und eines zweiten Rohmethanolstroms (19b) der zweiten Reaktorstufe (21b) umfasst, insbesondere, dass die zweite Methanol-Trennvorrichtung (17b) eine zweite Kondensationsvorrichtung (18b) zum Gewinnen des unreagierten Restgases (16b) der zweiten Reaktorstufe (21b) und des zweiten Rohmethanolstroms (19b) der zweiten Reaktorstufe (21b) durch Kondensation umfasst.

12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Reaktorstufe (21b) prozesstechnisch nachgeschaltet zur ersten Reaktorstufe (21a) angeordnet ist, wobei der Recyclekompressor (14) vorzugsweise prozesstechnisch zwischen den zwei Reaktorstufen (21a, b) angeordnet ist.

13. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Restgasstrom (15) aus der zweiten Reaktorstufe (21b) gewonnen wird, insbesondere, dass der Recyclekompressor (14) den druckerhöhten Restgasstrom (15) der ersten Reaktorstufe (21a) zuführt.

14. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Synthesegasreaktoranordnung (13) einen Reformierungsreaktor (30) oder einen Oxidationsreaktor (31) umfasst.
15. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein sauerstoffhaltiger Strom (22) der Synthesegasreaktoranordnung (13) zugeführt wird, wobei jener von dem sauerstoffhaltigen Strom (22) umfasste Sauerstoff aus einer Luftzerlegungsvorrichtung (23) zum Gewinnen von Sauerstoff aus Umgebungsluft gewonnen wird, und/oder dass der von dem sauerstoffhaltigen Strom (22) umfasste Sauerstoff aus der Elektrolyseanordnung (60) gewonnen wird.
16. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Rückführungsstrom (40) der Synthesegasreaktoranordnung (13) prozesstechnisch vorgelagert zu dem Reformierungsreaktor (30) oder dem Oxidationsreaktor (31) zugeführt wird.
17. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dass prozesstechnisch vorgelagert zum Reformierungsreaktor (30) ein Vor-Reformierungsreaktor (29) angeordnet, wobei der Rückführungsstrom (40) der Synthesegasreaktoranordnung (13) zwischen dem Vor-Reformierungsreaktor (29) und dem Reformierungsreaktor (30) zugeführt wird.
18. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserstoffrückgewinnungsanordnung (5) eine Druckwechsel-Adsorptionsvorrichtung (24) oder eine Membrananordnung (25) zum Gewinnen des H-Recyclestroms (7) aus dem Rückgewinnungsstrom (6) aufweist.
19. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserstoffrückgewinnungsanordnung (5) einen Purge-Strom (8) ausgibt, und/oder dass von dem Rückführungsstrom (40) ein Purge-Strom (8) abgezweigt wird, und/oder dass von dem Rückgewinnungsstrom (6) ein Purge-Strom (8) abgezweigt wird, und/oder dass von dem Restgasstrom (15) ein Purge-Strom (8) abgezweigt wird, wobei der Purge-Strom vorzugsweise einer Verfeuerung zugeführt oder einer Fackel zugeleitet wird.

20. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Verhältnis eines molaren Stoffmengenstroms von kohlenstoffhaltigen Verbindungen in dem Purge-Strom (8) relativ zu dem Synthesegasstrom (2) einen Wert von 10^{-5} bis 0.4 annimmt, und vorzugsweise einen Wert von 0.0001 bis 0.3 annimmt, und weiter vorzugsweise einen Wert von 0.0005 bis 0.21 annimmt.

21. Anlage zur Synthese von Methanol (1) mit einer Synthesegasreaktoranordnung (13) zum Gewinnen eines Synthesegasstroms (2) mit Wasserstoff und Kohlenstoffoxiden aus einem der Synthesegasreaktoranordnung (13) zugeführten kohlenstoffhaltigen Energieträgerstrom (11), mit einer Methanol-Reaktoranordnung (4), die eine erste Reaktorstufe (21a) und optional eine zweite Reaktorstufe (21b) aufweist, mit einem Recyclekompressor (14), und optional mit einer Wasserstoffrückgewinnungsanordnung (5), einer Einrichtung zum zumindest teilweisen Zuführen des Synthesegasstroms (2) in die erste Reaktorstufe (21a) zur zumindest teilweisen Umwandlung in Methanol (1), einer optionalen Einrichtung zum Zuführen von unreagiertem Restgas (16a) der ersten Reaktorstufe (21a) zur optionalen zweiten Reaktorstufe (21b) zur zumindest teilweisen Umwandlung in Methanol (1), mit einer Einrichtung zur Gewinnung eines Restgasstroms (15) aus der Methanol-Reaktoranordnung (4) mit unreagierten Kohlenstoffoxiden, mit einer Einrichtung zum Zuführen des Restgasstroms (15) in den Recyclekompressor (14) zur Druckerhöhung des Restgasstroms (15), mit einer Einrichtung zum Zuführen des druckerhöhten Restgasstroms (15) in die Methanol-Reaktoranordnung (4) zur zumindest teilweisen Umwandlung in Methanol (1), mit einer optionalen Einrichtung zum Zuführen eines unreagiertes Restgas (16a, 16b) der ersten und/oder zweiten Reaktorstufe (21a, 21b) aufweisenden Rückgewinnungsstroms (6) in die Wasserstoffrückgewinnungsanordnung (5) zum Gewinnen eines H-Recyclestroms (7), wobei der H-Recyclestrom (7) unreagierten Wasserstoff aus dem unreagierten Restgas (16a) der ersten Reaktorstufe (21a) und/oder aus dem unreagierten Restgas (16b) der zweiten Reaktorstufe (21b) umfasst, mit einer Einrichtung zum erneuten Zuführen des unreagierten Wasserstoffs des H-Recyclestroms (7) in die erste Reaktorstufe (21a) zur zumindest teilweisen Umwandlung in Methanol (1), **gekennzeichnet durch** eine Einrichtung zum Zuführen eines Wasserstoffstroms (35) mit externem Wasserstoff zu einem der Ströme (2, 6, 7, 11,

15) vor- oder nachgelagert zur Synthesegasreaktoranordnung, eine oder mehrere Einrichtung(en) zum Abzweigen und Zuführen eines Teiles des Restgasstroms (15), und/oder des optionalen Rückgewinnungsstroms (6), und/oder einer der Wasserstoffrückgewinnungsanordnung (5) nachgelagerten Stroms (71) in die Synthesegasreaktoranordnung (13) als Rückführungsstrom (40).

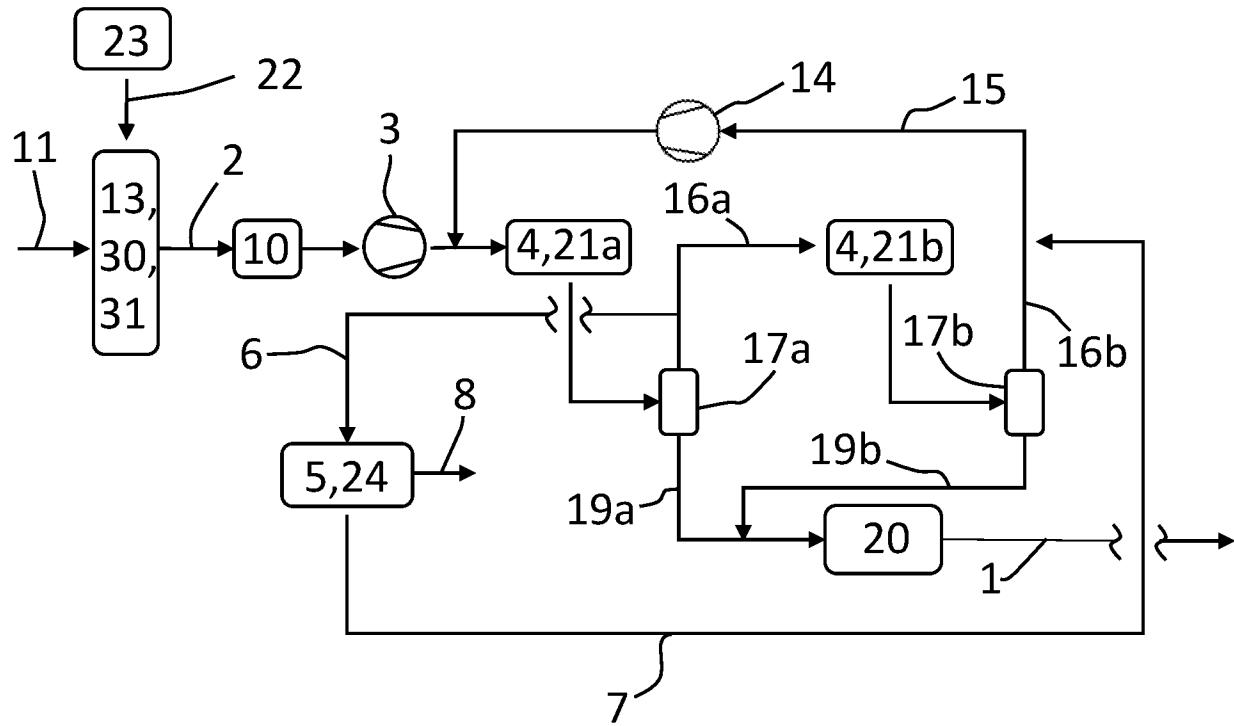


Fig. 1

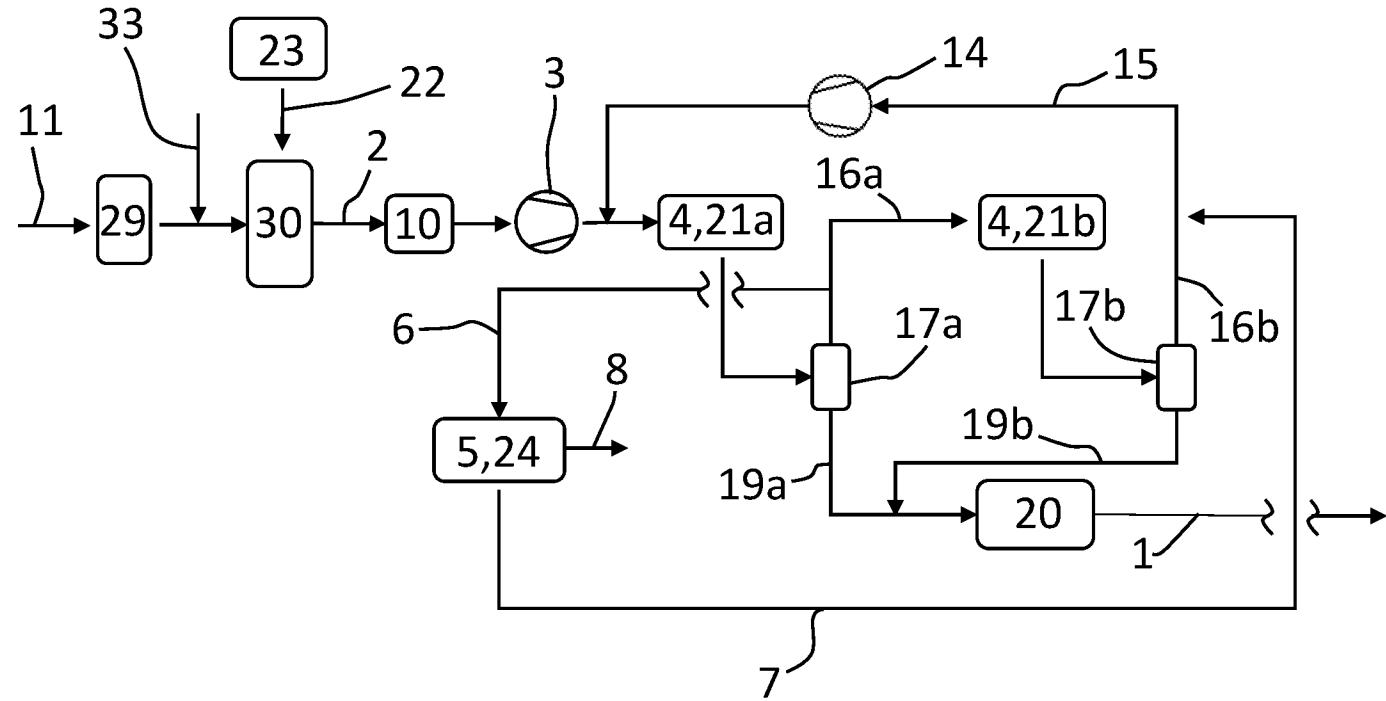


Fig. 2

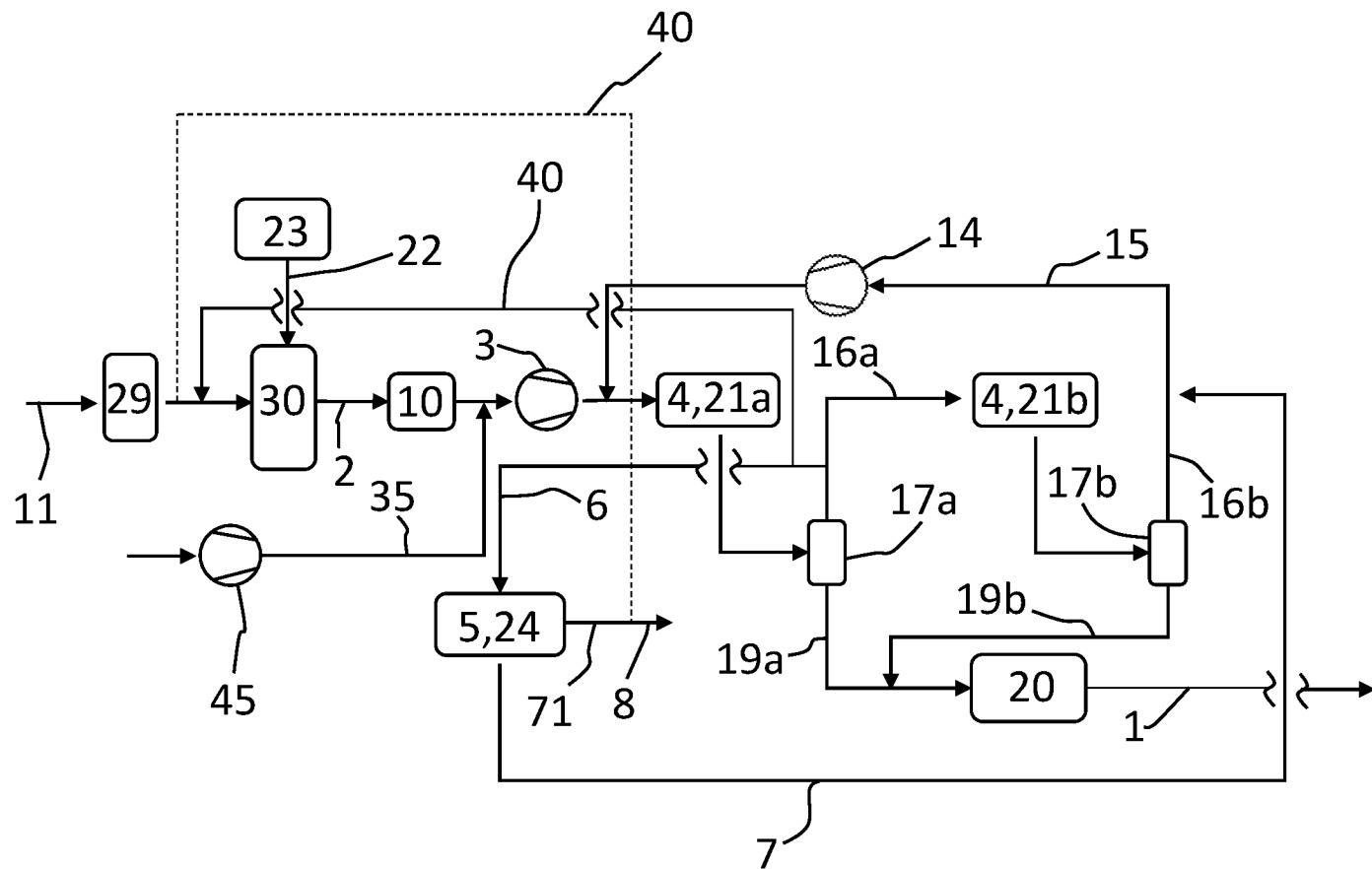


Fig. 3

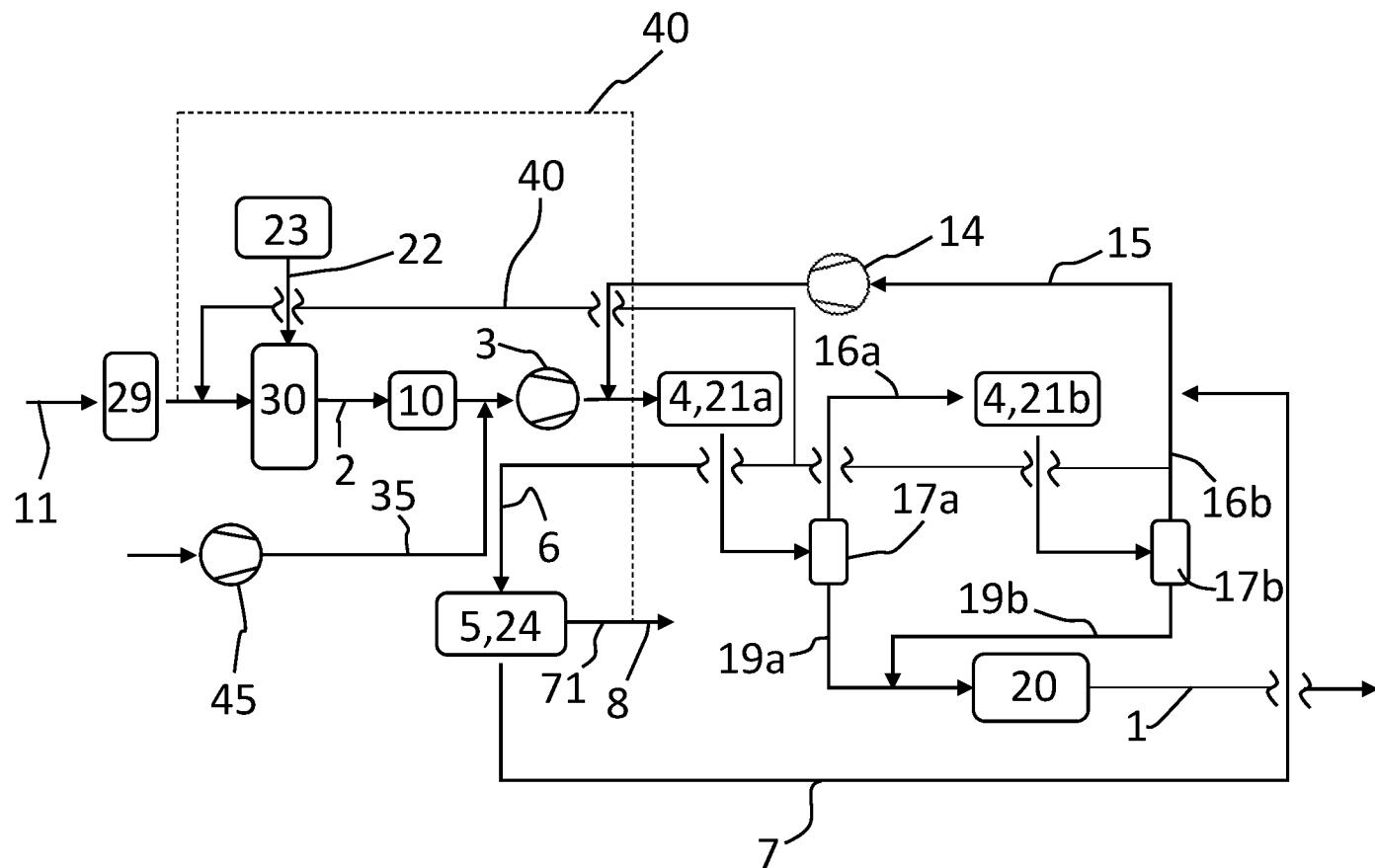


Fig. 4

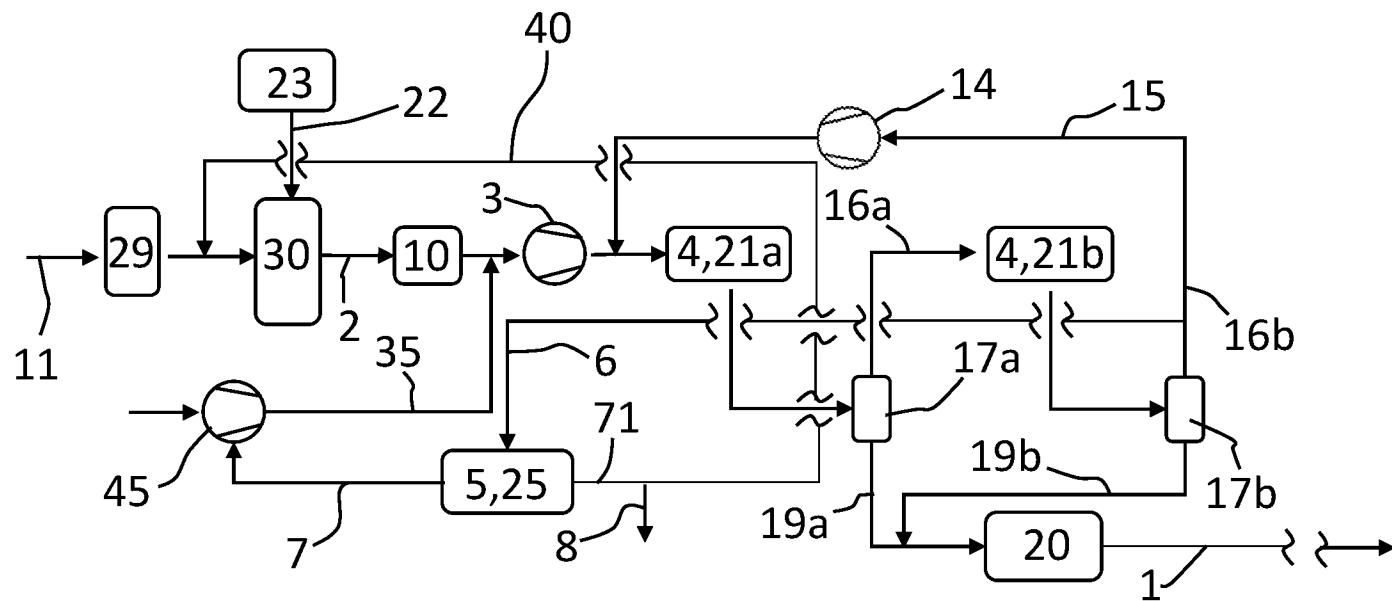


Fig. 5

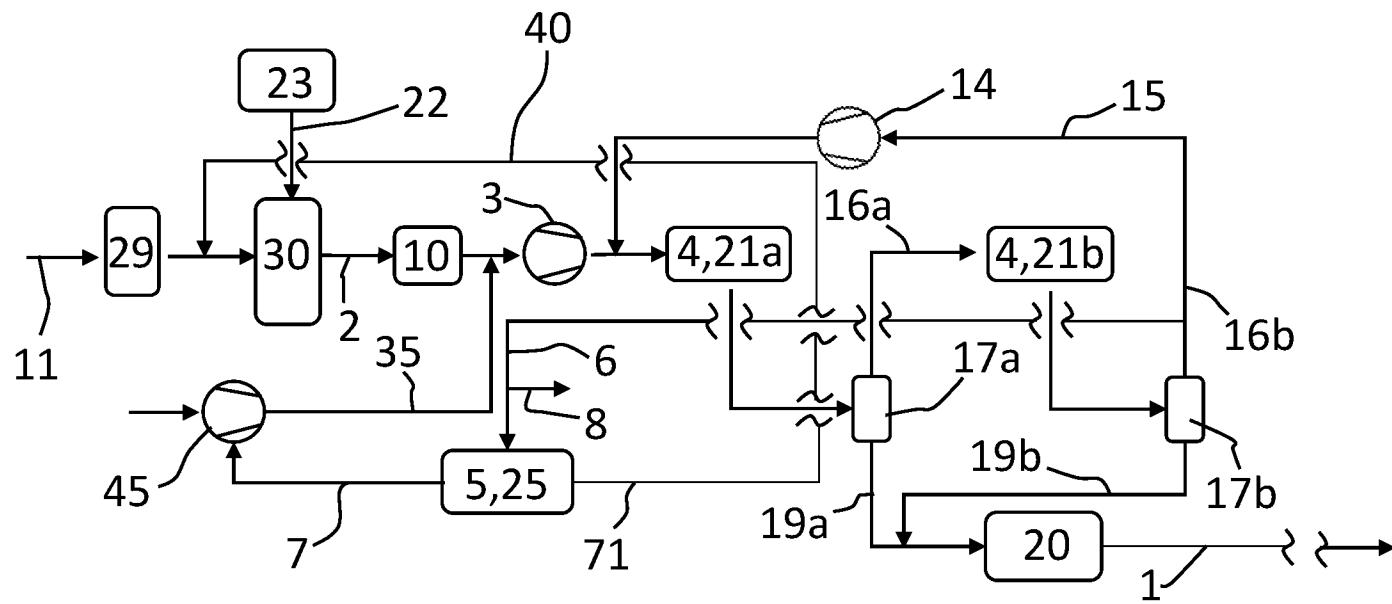


Fig. 6

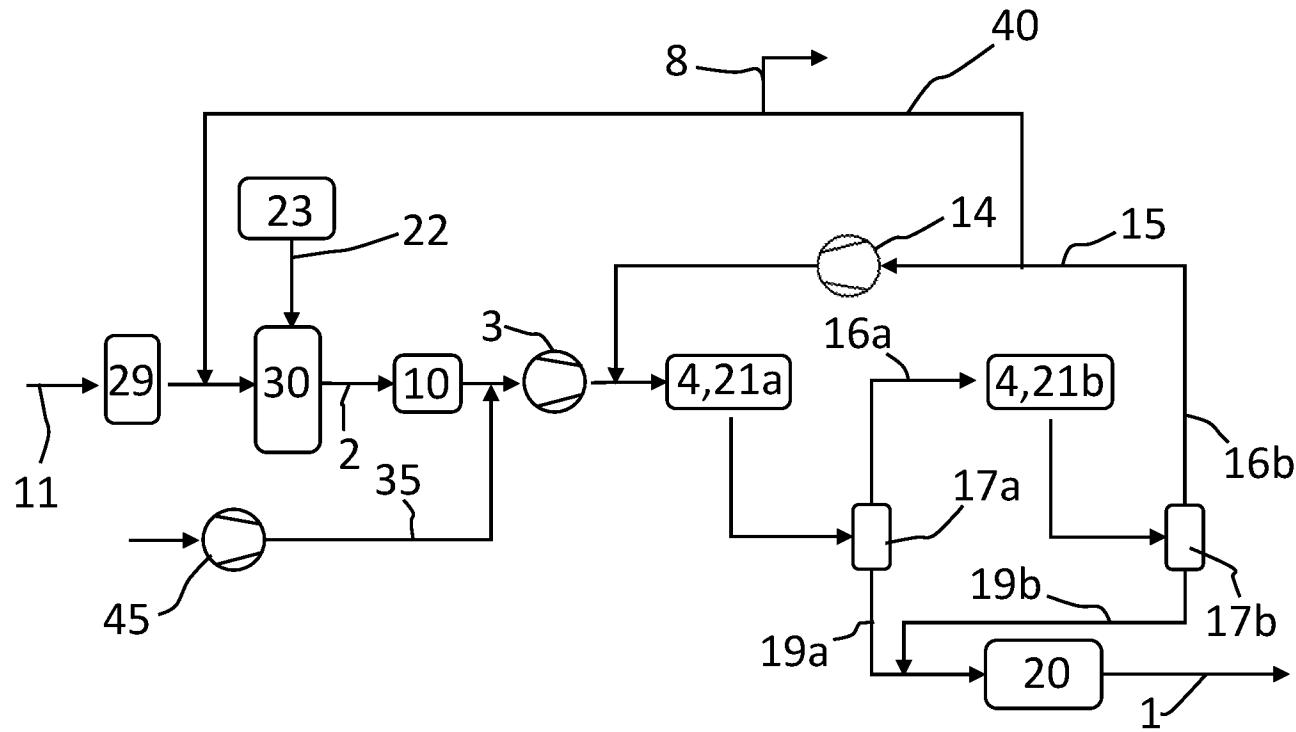


Fig. 7

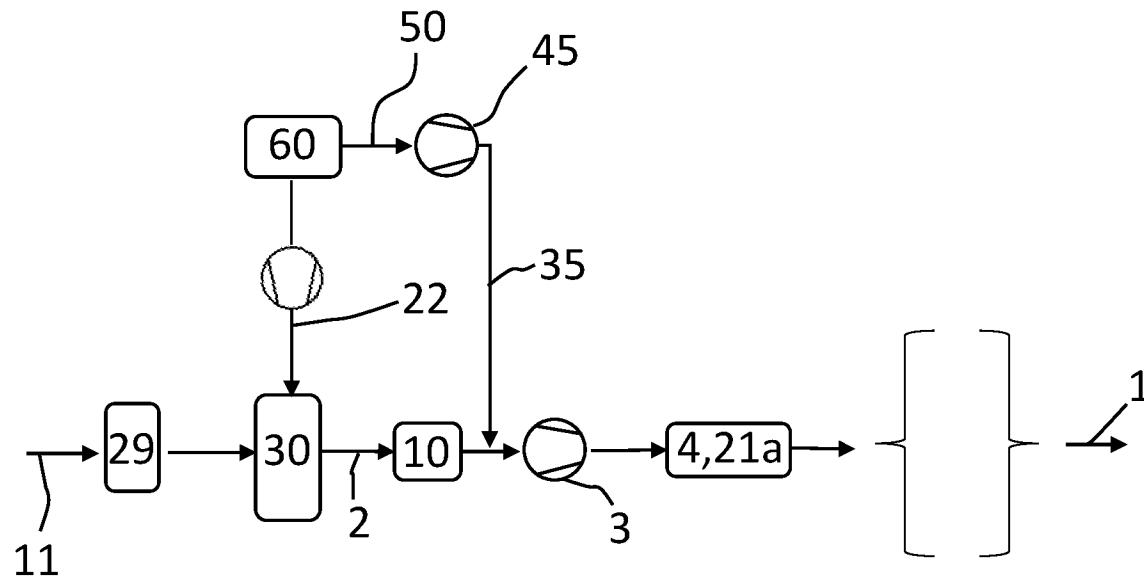


Fig. 8

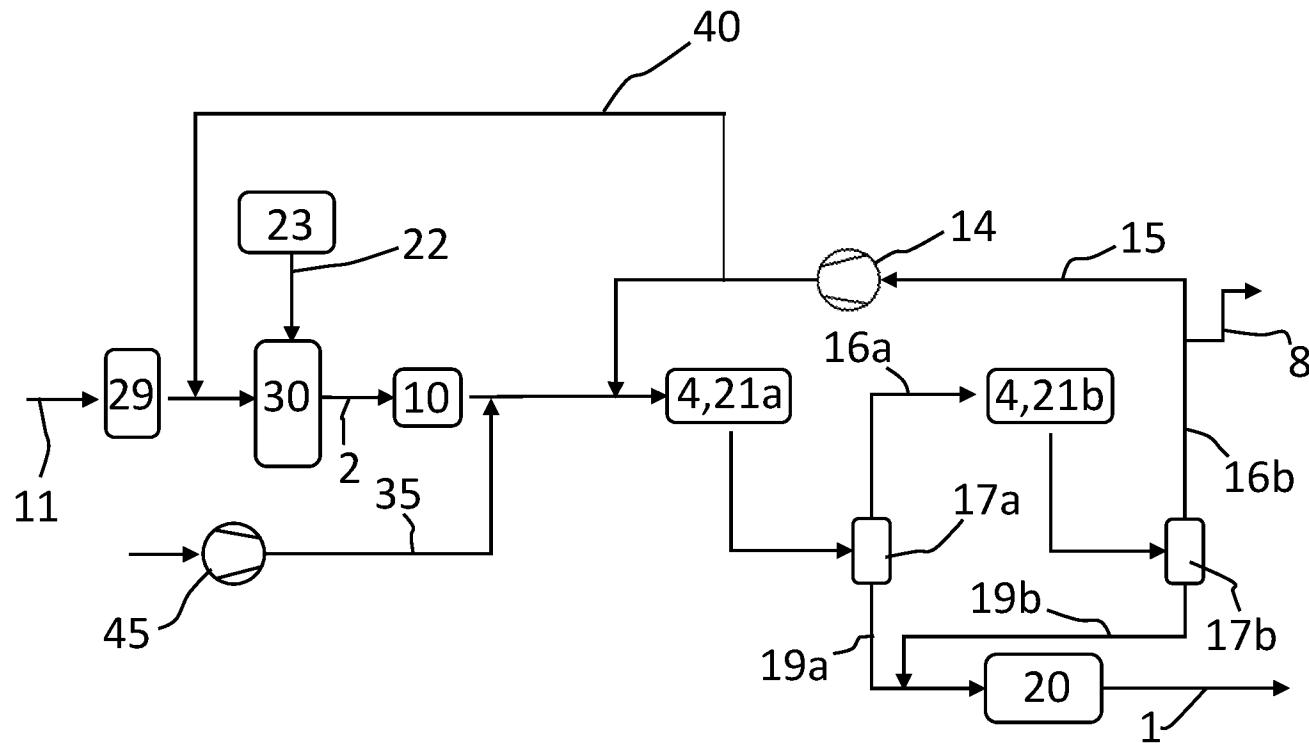


Fig. 9

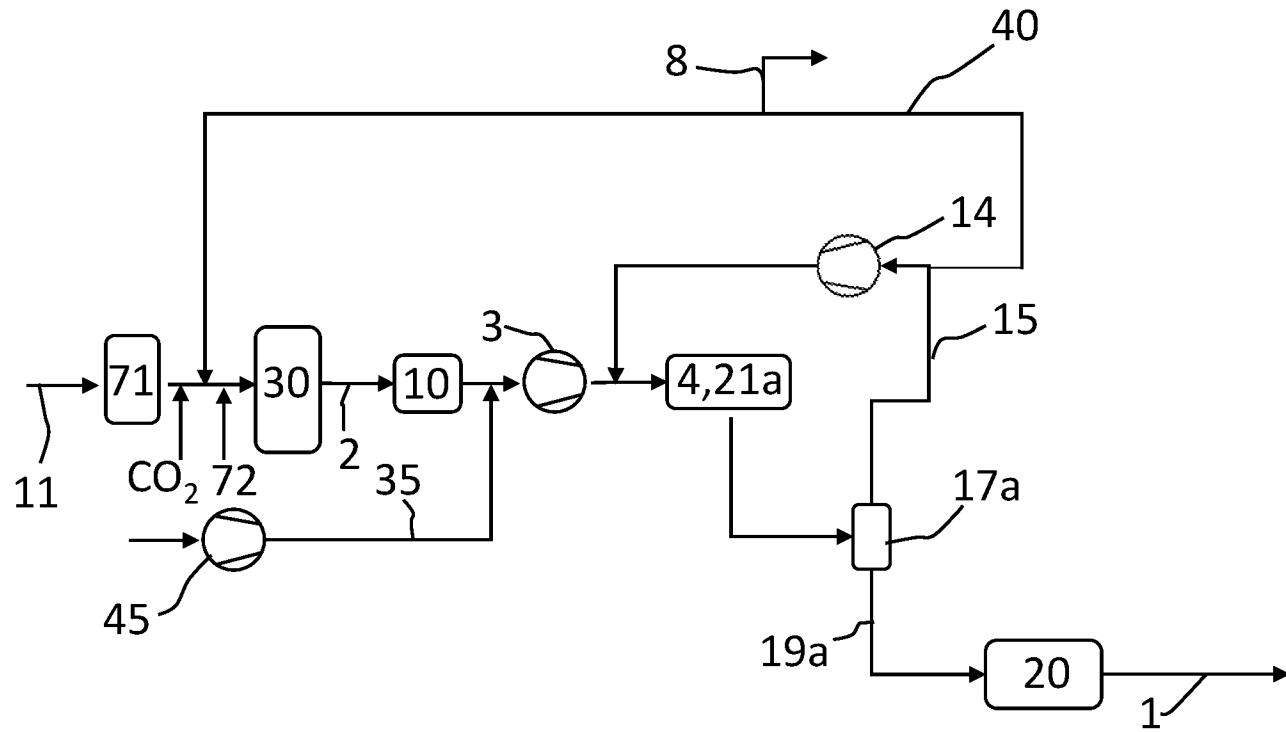


Fig. 10