

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **044653**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.09.20

(21) Номер заявки
202192236

(22) Дата подачи заявки
2020.03.06

(51) Int. Cl. **C01B 3/38** (2006.01)
C01B 3/48 (2006.01)
C01B 3/50 (2006.01)
C07C 29/151 (2006.01)

(54) **ПРОИЗВОДСТВО СИНТЕЗ-ГАЗА И МЕТАНОЛА**

(31) **62/815,119**

(32) **2019.03.07**

(33) **US**

(43) **2021.12.13**

(86) **PCT/IB2020/051988**

(87) **WO 2020/178802 2020.09.10**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЭНИ С.П.А. (IT)

(72) Изобретатель:
**Аламро Марван, Алахмади Файсал,
Колах Аспи (SA)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) **WO-A1-2012151605**
WO-A1-2013062413
WO-A1-2004083342
EP-A2-0522744
US-A1-2018354877

(57) Предусматривается система, включающая реактор каталитического неполного окисления (CPO) для производства из смеси реагентов для CPO выходящего потока из реактора CPO, характеризующегося молярным соотношением водорода и монооксида углерода (H_2/CO) и соотношением M , определяемым как $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$; реактор конверсии водяного газа (WGS), предназначенный для продуцирования обогащенного водородом выходящего потока из по меньшей мере части выходящего потока из реактора CPO, где обогащенный водородом выходящий поток из реактора характеризуется молярным соотношением H_2/CO , превышающим молярное соотношение H_2/CO выходящего потока из реактора CPO; и сепаратор CO_2 , действующий путем удаления части CO_2 из обогащенного водородом выходящего потока из реактора с образованием сингаза, где сингаз характеризуется соотношением M , которое превышает соотношение M выходящего потока из реактора CPO и обогащенного водородом выходящего потока из реактора. Также предусматривается способ производства сингаза и производства метанола из него.

B1

044653

044653

B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к системам и способам для производства синтез-газа посредством каталитического неполного окисления (CPO) и производства метанола из него; более конкретно, настоящее изобретение относится к системам и способам для производства метанола, в которых используется конверсия водяного газа (WGS) и/или отделение диоксида углерода (CO_2) после CPO и до производства метанола; еще более конкретно, настоящее изобретение относится к системам и способам для производства метанола, которые обеспечивают подачу синтез-газа, имеющего желаемую композицию, в контур синтеза метанола посредством комбинирования CPO и WGS, отделения CO_2 и/или тепловой интеграции.

Уровень техники

Синтез-газ (сингаз) представляет собой смесь, содержащую монооксид углерода (CO) и водород (H_2), а также небольшие количества диоксида углерода (CO_2), воды (H_2O) и непрореагировавшего метана (CH_4). Сингаз, как правило, используется в качестве промежуточного материала для получения метанола и аммиака, а также промежуточного материала для получения синтетической нефти для применения в качестве смазывающего вещества или топлива.

Сингаз обычно получают путем парового риформинга природного газа (паровой риформинг метана или SMR), хотя для получения сингаза могут использоваться другие источники углеводородов, такие как отходящий газ нефтеперерабатывающих предприятий, лигроиновое сырье, тяжелые углеводороды, уголь, биомасса и т.д. SMR представляет собой эндотермический процесс, и он требует значительной подачи энергии для продвижения реакции в прямом направлении. Общепринятые эндотермические технологии, такие как SMR, продуцируют сингаз с содержанием водорода, превышающем требуемое содержание для синтеза метанола. Как правило, SMR продуцирует сингаз с соотношением M в диапазоне от 2,6 до 2,98, где соотношение M представляет собой молярное соотношение, определяемое как $(\text{H}_2 - \text{CO}_2)/(\text{CO} + \text{CO}_2)$.

В процессе автотермического риформинга (ATR) часть природного газа сжигается в качестве топлива для обеспечения конвертирования природного газа в сингаз, что приводит к относительно низкому содержанию водорода и высоким концентрациям CO_2 . В традиционных предприятиях по производству метанола используется комбинированная технология риформинга (CR), которая сочетает SMR с автотермическим риформингом (ATR), уменьшая количество водорода, присутствующего в сингазе. В ходе ATR образуется сингаз с меньшим содержанием водорода, чем требуется для синтеза метанола. Как правило, в ходе ATR получают сингаз с соотношением M в диапазоне от 1,7 до 1,84. В технологии CR объемная скорость потока для подачи природного газа в SMR и ATR может быть скорректирована для достижения общего соотношения M для сингаза от 2,0 до 2,06. Кроме того, сингаз, полученный посредством CR, имеет содержание водорода, которое превышает содержание водорода, требуемое для синтеза метанола. Более того, SMR является в высокой степени эндотермическим процессом, и эндотермичность технологии SMR требует сжигания топлива для обеспечения синтеза сингаза. Следовательно, технология SMR уменьшает энергетическую эффективность процесса синтеза метанола.

Сингаз также можно получать (некоммерчески) посредством каталитического неполного окисления (CPO или CPOx) природного газа. В процессах CPO используется неполное окисление углеводородного сырья в сингаз, содержащий CO и H_2 . Процесс CPO является экзотермическим, таким образом, устраняя необходимость во внешней подаче тепла. Однако состав полученного сингаза не является полностью пригодным для различных последующих процессов синтеза (например, синтеза метанола) вследствие сниженного содержания водорода. Таким образом, остается постоянная потребность в разработке систем и процессов, в которых используются процессы CPO для продуцирования синтез-газа, пригодного для последующего химического синтеза (например, синтеза метанола).

Краткое описание фигур

Для подробного описания предпочтительных вариантов осуществления описанных процессов приводится отсылка к прилагаемому чертежу, где:

фигура представляет собой схему системы для I для процесса синтеза синтез-газа и метанола в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения.

Подробное описание

В настоящем описании описаны система и способ для получения сингаза и необязательно последующего синтеза метанола из него с использованием каталитического неполного окисления (CPO), например, природного газа. В описанной системе и процессе модифицируется композиция выходящего потока из реактора CPO с использованием конверсии водяного газа (WGS) и удаления диоксида углерода (CO_2), и используется тепловая интеграция для энергетической эффективности.

В традиционных способах получения сингаза для синтеза метанола используется независимая технология парового риформинга (SMR) или технология комбинированного риформинга (CR). В обоих из этих традиционных процессов используется эндотермический паровой риформинг (SMR) для получения сингаза с требуемым составом для синтеза метанола. Реакция SMR является высокоэндотермическим типовым процессом, который также имеет высокие капитальные затраты

(CAPEX). В традиционных наилучших в своем классе предприятиях по производству метанола используется технология комбинированного риформинга (CR), которая состоит из реактора SMR и установки автотермического риформинга (ATR) для уменьшения энергопотребления при получении сингаза, и, таким образом, в процессе синтеза метанола в целом. Способ CR снижает расход топлива элементом SMR путем вовлечения ATR для риформинга части подаваемого природного газа. Подачу природного газа (например, объемная скорость потока) в SMR и ATR корректируют для достижения конечной композиции сингаза (например, сингаз с величиной М, как дополнительно описано в настоящем описании ниже, приблизительно от 2,0 до 2,06), обеспечиваемой посредством технологии CR.

Эндотермичность технологии SMR требует сжигания топлива для обеспечения реакций. Следовательно, технология SMR уменьшает энергетическую эффективность процесса синтеза метанола с использованием SMR для обеспечения исходного синтез-газа для синтеза метанола.

В описанных в настоящем описании системе и способе используется обособленный процесс СРО совместно с WGS, удалением CO₂ и/или тепловой интеграцией для производства обогащенного водородом синтез-газа с требуемым составом для последующего синтеза метанола без необходимости в эндотермическом и имеющем высокие CAPEX SMR. Описанные в настоящем описании система и способ для синтеза метанола являются энергетически эффективными и могут использоваться, в некоторых вариантах осуществления, для модернизации существующего предприятия по производству метанола. С использованием СРО вместе с WGS, удалением CO₂ и/или тепловой интеграцией вместо SMR, описанные в настоящем описании система и процесс позволяют снижение использования энергии при минимальных капиталовложениях.

В некоторых вариантах осуществления энергопотребление существующего предприятия по производству метанола может быть снижено в соответствии с настоящим изобретением путем модернизации существующего предприятия. Альтернативно, в соответствии с настоящим изобретением может быть спроектировано новое предприятие по производству метанола, имеющее сниженное энергопотребление относительно традиционного предприятия синтеза метанола, в котором используется SMR или CR. Энергопотребление минимизируется в соответствии с настоящим изобретением посредством объединения каталитического неполного окисления с необязательным WGS, удалением CO₂ и/или интеграцией технологического тепла процесса, обеспечивая сходные или более высокие уровни производства метанола при сходном качестве продукта. В некоторых вариантах осуществления энергопотребление предприятия по производству метанола (например, нового или существующего предприятия, модернизированного в соответствии с настоящим изобретением) снижается от индексной величины 100 до приблизительно 90, 80 или 70 ММВТУ/тонна произведенного метанола. В некоторых вариантах осуществления энергопотребление для производства метанола снижается посредством системы и способа по изобретению по меньшей мере на 10, 30 или 50% относительно традиционного производства метанола. В некоторых вариантах осуществления энергопотребление предприятия по производству метанола (например, нового или существующего предприятия, модернизированного в соответствии с настоящим изобретением) снижается до индексной величины, меньшей или равной приблизительно 40, 50, 60, 70 или 80 ММВТУ/тонна метанола, произведенного посредством системы и способа по настоящему изобретению.

Кроме рабочих примеров или случаев, когда указано иное, подразумевается, что все числа или выражения, касающиеся количеств ингредиентов, условий реакции и т.п., используемые в настоящем описании и формуле изобретения, модифицированы во всех случаях термином "приблизительно". В настоящем описании раскрыты различные числовые диапазоны. Поскольку эти диапазоны являются непрерывными, они включают каждую величину между минимальной и максимальной величинами. Конечные точки всех диапазонов, указывающих на одну и ту же характеристику или компонент, являются независимо комбинируемыми и включающими указанные конечные точки. Если явно не указано иное, различные числовые диапазоны, указанные в настоящем описании, являются приближениями. Конечные точки всех диапазонов, относящиеся к одному и тому же компоненту или свойству, включают конечные точки и независимо могут комбинироваться. Термин "от более 0 до некоторого количества" означает, что названный компонент присутствует в некотором количестве, превышающем 0, и вплоть до и включая более высокое названное количество.

Форма единственного числа предназначена не для указания на ограничение количества, а скорее для указания на присутствие по меньшей мере одного из упоминаемых объектов. Как используют в рамках изобретения форма единственного числа включает множественное число упоминаемых объектов.

Как используют в рамках изобретения выражение "их комбинации" включает один или несколько из указанных элементов, необязательно вместе с элементом, который не указан, например, включая комбинацию одного или нескольких названных компонентов, необязательно с одним или несколькими другими компонентами, конкретно не названными, которые имеют по существу ту же функцию. Как используют в рамках изобретения, термин "комбинация" включает сочетания, смеси, сплавы, продукты реакции и т.п.

Указание в настоящем описании на "вариант осуществления", "другой вариант осуществления", "другие варианты осуществления", "некоторые варианты осуществления" и т.д. означает, что конкретный

элемент (например, признак, структура, свойство и/или характеристика), описанный применительно к варианту осуществления, включен по меньшей мере в один вариант осуществления, описанный в настоящем описании, и может присутствовать или может не присутствовать в других вариантах осуществления. Кроме того, следует понимать, что описанный элемент(ы) может быть скомбинирован любым подходящим образом в различных вариантах осуществления.

Как используют в рамках изобретения, термины "ингибирование", или "уменьшение", или "предупреждение", или "избегание" или любой вариант этих терминов включают любое поддающееся измерению снижение или полное ингибирование для достижения желаемого результата.

Как используют в рамках изобретения, термин "эффективный" означает достаточный для достижения желаемого, ожидаемого или предполагаемого результата.

Как используют в рамках изобретения, термины "содержащий" (и любая форма термина "содержащий", такая как "содержать" и "содержит"), "имеющий" (и любая форма термина "имеющий", такая как "иметь" и "имеет"), "включающий" (и любая форма термина "включающий", такая как "включать" и "включает") или "содержащий" (и любая форма термина "содержащий", такая как "содержать" и "содержит") являются инклюзивными или открытыми и не исключают дополнительных не указанных элементов или стадий процесса.

Если не определено иначе, технические и научные термины, используемые в настоящем описании, имеют то же значение, которое обычно подразумевает специалист в данной области.

Соединения описаны в настоящем описании с использованием стандартной номенклатуры. Например, подразумевают, что любое положение, не замещенное ни в одной из указанных групп, имеет его валентность, занятую связью, как указано, или атомом водорода. Черта (" - "), которая не находится между двумя буквами или символами, используется для указания на точку присоединения заместителя. Например, -СНО связан через атом углерода карбонильной группы.

Как используют в рамках изобретения, термины "C_x углеводороды" и "C_xS" являются взаимозаменяемыми и относятся к любому углеводороду, имеющему число x атомов углерода (С). Например, оба из терминов "C₄-углеводороды" и "C₄S" относятся к любым углеводородам, имеющим точно 4 атома углерода, таким как н-бутан, изобутан, циклобутан, 1-бутен, 2-бутен, изобутилен, бутадиев и т.п., или к их комбинациям.

Как используют в рамках изобретения, термин "C_{x+}углеводороды" относится к любому углеводороду, имеющему более чем или ровно x атомов углерода (С). Например, термин "C₂₊углеводороды" относится к любым углеводородам, имеющим 2 или более атомов углерода, таким как этан, этилен, C₃, C₄, C₅ и т.д.

Как используют в настоящем описании, "контур синтеза метанола" или "контур метанола" относится к части предприятия, в которой осуществляется синтез метанола, включающей реактор(ы) для синтеза метанола).

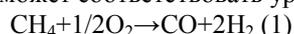
Как используют в настоящем описании, соотношение М представляет собой молярное соотношение, определяемое как (H₂-CO₂)/(CO+CO₂).

Ссылаясь на фигуру, раскрыта система I для производства сингаза и метанола. Система I для производства сингаза и метанола, как правило, включает реактор 10 каталитического неполного окисления (СРО или СРОх); реактор 20 конверсии водяного газа (WGS); сепаратор 25 диоксида углерода (CO₂); компрессор 30 и контур 40 синтеза метанола. В некоторых вариантах осуществления система I для синтеза сингаза и метанола I, кроме того, может включать элемент 6 десульфуризации, элемент 70 сепарации водорода и элемент 60 перегонки, и один или несколько теплообменников, в качестве первого теплообменника HE1, второго теплообменника HE2, третьего теплообменника HE3, четвертого теплообменника HE4 и/или пятого теплообменника (например, электрического нагревателя) HE5. Как будет понятно специалисту в данной области и с помощью настоящего описания, компоненты системы для производства сингаза и метанола, представленные на фиг., могут быть гидравлически соединены друг с другом (как указано соединительными линиями, указывающими на направление потока жидкости) посредством любых подходящих каналов (например, трубы, потоки и т.д.).

В некоторых вариантах осуществления способ, описанный в настоящем описании, может включать стадию (а) реакции посредством реакции каталитического неполного окисления (СРО) смеси реагентов для СРО в реакторе 10 СРО с получением выходящего потока 15 из реактора СРО, содержащего сингаз; где смесь реагентов для СРО включает углеводороды, кислород и необязательно воду; где реактор 10 СРО содержит катализатор СРО; где выходящий поток 15 из реактора СРО содержит водород (H₂), монооксид углерода (СО), диоксид углерода (CO₂), воду и непрореагировавшие углеводороды, где выходящий поток 15 из реактора СРО характеризуется молярным соотношением водорода и монооксида углерода (H₂/СО) выходящего потока 15 из реактора СРО, и где выходящий поток 15 из реактора СРО характеризуется соотношением М выходящего потока из реактора СРО, где соотношение М представляет собой молярное соотношение, определяемое как (H₂-CO₂)/(CO+CO₂). Как дополнительно описано ниже, смесь реагентов для СРО может включать комбинацию кислорода на линии 12, пара на линии 11А и первой углеводородной части 5А углеводородного сырья 5, необязательно подвергнутой теплообмену во втором теплообменнике HE2 с получением подвергнутой теплообмену первой части 5А',

десульфуриванной в элементе 6 десульфуривации с получением десульфуриванной первой части на линии 8, и/или подвергнутой теплообмену в четвертом теплообменнике HE4 с получением подвергнутой теплообмену десульфуриванной первой части 8'.

Как правило, реакция СРО основана на частичном сгорании топлива, такого как различные углеводороды, и, в случае метана, СРО может соответствовать уравнению (1):



Не ограничиваясь теорией, в ходе реакции СРО, представленной в уравнении (1) могут происходить побочные реакции; и в таких реакциях могут образовываться диоксид углерода (CO_2) и вода (H_2O), например, в результате сгорания углеводородов, которое является экзотермической реакцией. Как будет понятно специалисту в данной области и с помощью настоящего описания, и не ограничиваясь теорией, реакция СРО, соответствующая уравнению (1), может приводить к сингазу с молярным соотношением водорода и монооксида углерода (H_2/CO), имеющему теоретический стехиометрический предел 2,0. Не ограничиваясь теорией, теоретический стехиометрический предел 2,0 для молярного соотношения H_2/CO означает, что реакция СРО, соответствующая уравнению (1), обеспечивает 2 моль H_2 на каждый 1 моль CO , т.е. молярное соотношение H_2/CO (2 моль $\text{H}_2/1$ моль CO) = 2. Как будет понятно специалисту в данной области и с помощью настоящего описания, теоретический стехиометрический предел 2,0 для молярного соотношения H_2/CO в реакции СРО не может быть достигнут практически, поскольку реагенты (например, углеводороды, кислород), а также продукты (например, H_2 , CO) претерпевают побочные реакции в условиях, используемых для реакции СРО. Как будет понятно специалисту в данной области и с помощью настоящего описания, и не ограничиваясь теорией, в присутствии кислорода CO и H_2 могут окисляться до CO_2 и H_2O , соответственно. Относительные количества (например, композиция) CO , H_2 , CO_2 и H_2O могут быть далее изменены посредством равновесия реакции конверсии водяного газа (WGS), которая более подробно рассмотрена в настоящем описании ниже. Побочные реакции, которые могут происходить в реакторе 10 СРО, могут оказывать прямое влияние на соотношение М полученного сингаза (например, сингаз в выходящем потоке 15 из реактора СРО), где соотношение М представляет собой молярное соотношение, определяемое как $(\text{H}_2 - \text{CO}_2)/(\text{CO} + \text{CO}_2)$. В отсутствие какой-либо побочной реакции (теоретический), реакция СРО, соответствующая уравнению (1), обеспечивает сингаз с соотношением М 2,0. Однако присутствие побочных реакций (практически) уменьшает содержание H_2 и повышает содержание CO_2 , тем самым обеспечивая сингаз в выходящем потоке 15 из реактора СРО с соотношением М менее 2,0.

Кроме того, не ограничиваясь теорией, реакция СРО, как представлено в уравнении (1), представляет собой экзотермическую гетерогенную каталитическую реакцию (т.е. слабозекзотермическую реакцию), она происходит в одной реакторной установке, такой как реактор 10 СРО (в противоположность более чем одной реакторной установке, как в случае общепринятых способов производства сингаза, таких как комбинации паровой риформинг метана (SMR) - автотермический риформинг (ATR)). В то время как является возможным проведение неполного окисления углеводородов в качестве гомогенной реакции в отсутствие катализатора, процесс гомогенного неполного окисления углеводородов вовлекает чрезмерные температуры, длительное время нахождения, а также чрезмерное коксообразование, что существенно снижает контролируемость реакции неполного окисления, и не может обеспечивать сингаз желаемого качества в одной реакторной установке.

Более того, не ограничиваясь теорией, реакция СРО довольно устойчива к химическому отравлению и по существу позволяет использовать широкое множество углеводородного сырья, включая некоторое серосодержащее углеводородное сырье; что в некоторых случаях может увеличить время жизни и производительность катализатора. Напротив, общепринятые процессы ATR имеют более ограничивающие требования к сырью, например, с точки зрения содержания примесей в сырье (например, сырье для ATR является десульфуриванным), а также с точки зрения углеводородной композиции (например, в ATR в основном используется CH_4 -богатое сырье).

В некоторых вариантах осуществления углеводороды (например, в углеводородном сырье 5), пригодные для применения в реакции СРО, как описано в настоящем описании, могут включать метан (CH_4), природный газ, газоконденсатные жидкости, сжиженный нефтяной газ (LPG), попутный газ, газ газовой шапки, обогащенный газ, парафиновые углеводороды, сланцевый газ, сланцевые жидкости, отходящий газ крекинга с псевдооживленным катализатором (FCC), технологический газ переработки нефти, отходящий газ переработки нефти, дымовые газы, топливный газ из коллектора топливного газа, и т.п., или их комбинации. Углеводороды могут включать любой подходящий источник углеводородов и могут включать C_1 - C_6 углеводороды, а также некоторые более тяжелые углеводороды.

В некоторых вариантах осуществления смесь реагентов СРО в реакторе 10 СРО может содержать углеводороды из углеводородного сырья 5, которое может содержать, по существу состоять из или состоять из природного газа. Первая часть 5А углеводородного сырья 5 может использоваться в качестве технологического газа (например, технологический природный газ PNG)), и может направляться в реактор 10 СРО, в то время как вторая часть 5В углеводородного сырья 5 может использоваться в качестве топливного газа (например, топливный природный газ FNG)), и направляться в другие части системы 1 для использования в качестве топлива (например, для получения пара, например, для

получения пара высокого давления (НР) для запуска турбины, например, для запуска турбины компрессора 30). В некоторых вариантах осуществления вторая часть 5В углеводородов, используемая в качестве топлива, составляет менее чем приблизительно 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 или 1 мас.% от всего углеводородного сырья 5 в расчете на общую массу всех углеводородов, где общие углеводороды состоят из суммы углеводородов, поданных в реактор 10 СРО на стадии (а) через первую часть 5А, и углеводородов, направленных в качестве топлива через вторую часть 5В.

Как правило, природный газ состоит в основном из метана, но также может содержать этан, пропан и более тяжелые углеводороды (например, изобутан, н-бутан, изопентан, н-пентан, гексан и т.д.), а также очень небольшие количества азота, кислорода, диоксида углерода, соединений серы и/или воды. Природный газ может быть предоставлен из различных источников, включая, но не ограничиваясь ими, газовые месторождения, нефтяные месторождения, угольные месторождения, гидроразрыв месторождений сланцевого газа, биомассу, свалочный газ и т.п., или их комбинации. В некоторых вариантах осуществления смесь реагентов для СРО может включать CH_4 и O_2 .

Природный газ может содержать любое подходящее количество метана. В некоторых вариантах осуществления природный газ может содержать биогаз. Например, природный газ может содержать от приблизительно 45 мол.% до приблизительно 80 мол.% метана, от приблизительно 20 мол.% до приблизительно 55 мол.% диоксида углерода, и менее чем приблизительно 15 мол.% азота.

В некоторых вариантах осуществления природный газ (или углеводородное сырье 5) может включать CH_4 в количестве, превышающем или равном приблизительно 45 мол.%, альтернативно превышающем или равном приблизительно 50 мол.%, альтернативно превышающем или равном приблизительно 55 мол.%, альтернативно превышающем или равном приблизительно 60 мол.%, альтернативно превышающем или равном приблизительно 65 мол.%, альтернативно превышающем или равном приблизительно 70 мол.%, альтернативно превышающем или равном приблизительно 75 мол.%, альтернативно превышающем или равном приблизительно 80 мол.%, альтернативно превышающем или равном приблизительно 82 мол.%, альтернативно превышающем или равном приблизительно 84 мол.%, альтернативно превышающем или равном приблизительно 86 мол.%, альтернативно превышающем или равном приблизительно 88 мол.%, альтернативно превышающем или равном приблизительно 90 мол.%, альтернативно превышающем или равном приблизительно 91 мол.%, альтернативно превышающем или равном приблизительно 92 мол.%, альтернативно превышающем или равном приблизительно 93 мол.%, альтернативно превышающем или равном приблизительно 94 мол.%, альтернативно превышающем или равном приблизительно 95 мол.%, альтернативно превышающем или равном приблизительно 96 мол.%, альтернативно превышающем или равном приблизительно 97 мол.%, альтернативно превышающем или равном приблизительно 98 мол.%, или альтернативно превышающем или равном приблизительно 99 мол.%.

В некоторых вариантах осуществления углеводороды в углеводородном сырье 5, пригодном для применения в реакции СРО, как описано в настоящем описании, могут включать C_1 - C_6 углеводороды, азот (например, от приблизительно 0,1 мол.% до приблизительно 15 мол.%, альтернативно от приблизительно 0,5 мол.% до приблизительно 11 мол.%, альтернативно от приблизительно 1 мол.% до приблизительно 7,5 мол.%, или альтернативно от приблизительно 1,3 мол.% до приблизительно 5,5 мол.%) и диоксид углерода (например, от приблизительно 0,1 мол.% до приблизительно 2 мол.%, альтернативно от приблизительно 0,2 мол.% до приблизительно 1 мол.%, или альтернативно от приблизительно 0,3 мол.% до приблизительно 0,6 мол.%). Например, углеводороды, пригодные для применения в реакции СРО, как описано в настоящем описании, могут содержать C_1 -углеводород (от приблизительно 89 мол.% до приблизительно 92 мол.%); C_2 -углеводороды (от приблизительно 2,5 мол.% до приблизительно 4 мол.%); C_3 -углеводороды (от приблизительно 0,5 мол.% до приблизительно 1,4 мол.%); C_4 -углеводороды (от приблизительно 0,5 мол.% до приблизительно 0,2 мол.%); C_5 -углеводороды (приблизительно 0,06 мол.%); и C_6 -углеводороды (приблизительно 0,02 мол.%); и необязательно азот (от приблизительно 0,1 мол.% до приблизительно 15 мол.%), диоксид углерода (от приблизительно 0,1 мол.% до приблизительно 2 мол.%), или как азот (приблизительно 0,1 мол.% до приблизительно 15 мол.%), так и диоксид углерода (от приблизительно 0,1 мол.% до приблизительно 2 мол.%). Таким образом, смесь реагентов для СРО может содержать такие углеводороды, которые могут быть поданы в реактор 10 СРО посредством первой части 5А углеводородного сырья 5, или по отдельности.

Кислород, используемый в смеси 10 реагентов для СРО, может включать 100% кислород (по существу чистый O_2), газообразный кислород (который может быть получен посредством мембранной сепарации), технический кислород (который может содержать некоторое количество воздуха), воздух, обогащенный кислородом воздух, кислородсодержащие газообразные соединения (например, NO), кислородсодержащие смеси (например, O_2/CO_2 , $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$), генераторы оксирадикалов (например, CH_3OH , CH_2O), генераторы гидроксильных радикалов и т.п., или их комбинации. Кислород может подаваться в реактор 10 СРО через кислородную линию 12, в некоторых вариантах осуществления, или другим путем (например, вместе с первой частью 8 или подвергнутой теплообмену десульфуриванной первой частью 8').

В некоторых вариантах осуществления смесь реагентов для СРО в реакторе 10 СРО может характеризоваться молярным соотношением углерода и кислорода (C/O), меньшим или равным приблизительно 3:1; альтернативно меньшим или равным приблизительно 2,6:1, альтернативно меньшим или равным приблизительно 2,4:1, альтернативно меньшим или равным приблизительно 2,2:1, альтернативно меньшим или равным приблизительно 2:1, альтернативно меньшим или равным приблизительно 1,9:1, альтернативно меньшим или равным приблизительно 1,8:1, альтернативно меньшим или равным приблизительно 1,75:1; альтернативно превышающем или равном приблизительно 2:1, альтернативно превышающем или равном приблизительно 2,2:1, альтернативно превышающем или равном приблизительно 2,4:1, альтернативно превышающем или равном приблизительно 2,6:1, альтернативно от приблизительно 0,5:1 до приблизительно 3:1, альтернативно от приблизительно 0,7:1 до приблизительно 2,5:1, альтернативно от приблизительно 0,9:1 до приблизительно 2,2:1, альтернативно от приблизительно 1:1 до приблизительно 2:1, альтернативно от приблизительно 1,1:1 до приблизительно 1,9:1, альтернативно от приблизительно 1,5:1 до приблизительно 2,5:1, альтернативно от приблизительно 1,6:1 до приблизительно 2,5:1, альтернативно от приблизительно 2:1 до приблизительно 3:1, альтернативно от приблизительно 2,2:1 до приблизительно 3:1, альтернативно от приблизительно 2,4:1 до приблизительно 3:1, или альтернативно от приблизительно 2,6:1 до приблизительно 3:1, где молярное соотношение C/O относится к общему количеству моль углерода (C) в углеводородах в смеси реагентов, деленному на общее количество моль кислорода (O₂) в смеси реагентов.

Например, когда единственным источником углерода в смеси реагентов для СРО в реакторе 10 СРО является CH₄ (например, подаваемый через первую часть 5А углеводородного потока 5), молярное соотношение CH₄/O₂ является таким же, как и молярное соотношение C/O. В качестве другого примера, когда смесь реагентов для СРО содержит, помимо CH₄, другие источники углерода, такие как этан (C₂H₆), пропан (C₃H₈), бутан (C₄H₁₀), и т.д., молярное соотношение C/O учитывает количество моль углерода в каждом соединении (например, 2 моль C в 1 моль C₂H₆, 3 моль C в 1 моль C₃H₈, 4 моль C в 1 моль C₄H₁₀, и т.д.). Как будет понятно специалисту в данной области и с помощью настоящего описания, молярное соотношение C/O в смеси реагентов для СРО может быть скорректировано, также как и другие технологические параметры реактора (например, температура, давление, скорость потока и т.д.) для обеспечения сингаза с желаемым составом (например, сингаз с желаемым молярным соотношением H₂/CO; сингаз с желаемым содержанием CO₂; и т.д.). Молярное соотношение C/O в смеси реагентов для СРО может быть скорректировано для обеспечения желаемого количества неконвертированных углеводородов в сингазе. Молярное соотношение C/O в смеси реагентов для СРО может быть скорректировано на основе выходной температуры СРО для снижения (например, минимизации) содержания неконвертированных углеводородов в сингазе в выходящем потоке 15 из реактора СРО. Как будет понятно специалисту в данной области и с помощью настоящего описания, когда сингаз далее используется в процессе производства метанола, неконвертированные углеводороды, присутствующие в сингазе, могут нежелательным образом накапливаться в реакционном контуре для синтеза метанола, тем самым снижая эффективность процесса производства метанола.

В некоторых вариантах осуществления углеводородное сырье 5, кроме того, содержит одно или несколько серосодержащих соединений и по меньшей мере часть серосодержащих соединений удаляется из первой части 5А углеводородного сырья 5 перед подачей углеводородов в реактор 10 СРО в качестве компонента смеси реагентов СРО. В таких вариантах осуществления первая часть 5А (необязательно после теплообмена с ней выходящего потока 15 из реактора СРО с получением подвергнутой теплообмену первой части углеводородов 5А', которая дополнительно описана ниже) углеводородного сырья 5, может подаваться в элемент 6 десульфуризации для удаления одного или нескольких содержащих серу соединений из него. Может использоваться любой подходящий элемент 6 десульфуризации, известный специалистам в данной области. Например, в некоторых вариантах осуществления элемент 6 десульфуризации включает элемент 6 гидродесульфуризации (FIDS), и водород подается в элемент 6 десульфуризации через линию 7 водорода. Десульфурированная первая часть 8 углеводородов может быть удалена из элемента 6 десульфуризации. Десульфурированная первая часть 8 углеводородов может быть подана в реактор СРО (необязательно после теплообмена с ней для обеспечения подвергнутой теплообмену десульфурированной первой части 8' углеводородов, которая дополнительно описана ниже).

В некоторых вариантах осуществления реактор 10 СРО, пригодный для применения в рамках настоящего изобретения, может включать трубчатый реактор, реактор непрерывного потока, реактор с неподвижным слоем, реактор с псевдооживленным слоем, реактор с подвижным слоем, реактор с циркулирующим псевдооживленным слоем (например, реактор по типу лифт-реактора), реактор с пенным слоем, реактор с кипящим слоем, реактор с ротационной сушильной печью и т.п., или их комбинации. В некоторых вариантах осуществления реактор 10 СРО может включать реактор с циркулирующим псевдооживленным слоем, такой как реактор по типу лифт-реактора.

В некоторых вариантах осуществления реактор 10 СРО может характеризоваться по меньшей мере одним эксплуатационным параметром СРО, выбранным из группы, состоящей из температуры реактора СРО (например, температура слоя катализатора СРО); температуры сырья для СРО (например,

температура смеси реагентов для СРО); целевой температуры выходящего потока из СРО; давления в СРО (например, давление в реакторе для СРО); времени контакта при СРО (например, время контакта в реакторе для СРО); молярного соотношения С/О в смеси реагентов для СРО; молярного соотношения пара и углерода (S/C) в смеси реагентов для СРО, где молярное соотношение S/C относится к общему количеству моль воды (H₂O) в смеси реагентов, деленному на общее количество моль углерода (C) в углеводородах в реакционной смеси; и их комбинации. Для целей настоящего изобретения температура выходящего потока из СРО представляет собой температуру сингаза (например, выходящего потока сингаза; выходящего потока 15 из реактора СРО), измеренную в точке, где сингаз выходит из реактора СРО (реактор 10 СРО), например, температуру сингаза, измеренную на выпускном отверстии реактора СРО, температуру выходящего потока сингаза, температуру выходящего потока сингаза на выходе. Для целей настоящего изобретения температура выходящего потока из СРО (например, целевая температура выходящего потока из СРО) считается эксплуатационным параметром. Как будет понятно специалисту в данной области и с помощью настоящего описания, выбор технологических параметров для реактора СРО, таких как температура сырья для СРО; давление в СРО; время контакта при СРО; молярное соотношение С/О в смеси реагентов для СРО; молярное соотношение S/C в смеси реагентов для СРО; и т.д. определяет температуру выходящего потока сингаза (например, выходящего потока сингаза 15 из реактора СРО), а также состав выходящего потока сингаза (например, сингаза в выходящем потоке 15 из реактора СРО). Кроме того, и как будет понятно специалисту в данной области и с помощью настоящего описания, мониторинг температуры выходящего потока из СРО может обеспечивать обратную связь для изменения других эксплуатационных параметров (например, температура сырья для СРО; давление в СРО; время контакта при СРО; молярное соотношение С/О в смеси реагентов для СРО; молярное соотношение S/C в смеси реагентов для СРО и т.д.) при необходимости для соответствия температуры выходящего потока из СРО целевой температуре выходящего потока из СРО. Более того, и как будет понятно специалисту в данной области и с помощью настоящего описания, целевая температура выходящего потока из СРО представляет собой желаемую температуру выходящего потока из СРО, и температура выходящего потока из СРО (например, измеренная температура выходящего потока из СРО, фактическая температура выходящего потока из СРО) может совпадать или может не совпадать с целевой температурой выходящего потока из СРО. В вариантах осуществления, где температура выходящего потока из СРО отличается от целевой температуры выходящего потока из СРО, один или несколько эксплуатационных параметров СРО (например, температура сырья для СРО; давление в СРО; время контакта при СРО; молярное соотношение С/О в смеси реагентов для СРО; молярное соотношение S/C в смеси реагентов для СРО; и т.д.) можно корректировать (например, модифицировать), чтобы температура выходящего потока из СРО соответствовала (например, была такой же как, совпадала с) целевой температуре выходящего потока из СРО. Реактор 10 СРО может работать при любых подходящих эксплуатационных параметрах, которые могут обеспечивать сингаз с желаемым составом (например, сингаз с желаемым молярным соотношением H₂/CO; сингаз с желаемым содержанием CO₂; и т.д.).

Реактор 10 СРО может характеризоваться температурой сырья для СРО от приблизительно 25°C до приблизительно 600°C, альтернативно от приблизительно 25°C до приблизительно 500°C, альтернативно от приблизительно 25°C до приблизительно 400°C, альтернативно от приблизительно 50°C до приблизительно 400°C, альтернативно от приблизительно 100°C до приблизительно 400°C, или альтернативно менее чем или ровно приблизительно 600, 500 или 400°C.

Реактор 10 СРО может характеризоваться температурой выходящего потока из СРО (например, целевая температура выходящего потока 15 из реактора СРО), превышающей или равной приблизительно 300°C, превышающей или равной приблизительно 600°C, альтернативно превышающей или равной приблизительно 700°C, альтернативно превышающей или равной приблизительно 750°C, альтернативно превышающей или равной приблизительно 800°C, альтернативно превышающей или равной приблизительно 850°C, альтернативно от приблизительно 300°C до приблизительно 1600°C, альтернативно от приблизительно 600°C до приблизительно 1400°C, альтернативно от приблизительно 600°C до приблизительно 1300°C, альтернативно от приблизительно 700°C до приблизительно 1200°C, альтернативно от приблизительно 750°C до приблизительно 1150°C, альтернативно от приблизительно 800°C до приблизительно 1125°C, или альтернативно от приблизительно 850°C до приблизительно 1100°C.

В некоторых вариантах осуществления реактор 10 СРО может характеризоваться любой подходящей температурой реактора и/или температурой слоя катализатора. Например, реактор 10 СРО может характеризоваться температурой реактора и/или температурой слоя катализатора, превышающей или равной приблизительно 300°C, альтернативно превышающей или равной приблизительно 600°C, альтернативно превышающей или равной приблизительно 700°C, альтернативно превышающей или равной приблизительно 750°C, альтернативно превышающей или равной приблизительно 800°C, альтернативно превышающей или равной приблизительно 850°C, альтернативно от приблизительно 300°C до приблизительно 1600°C, альтернативно от приблизительно 600°C до приблизительно 1400°C, альтернативно от приблизительно 600°C до приблизительно 1300°C, альтернативно от приблизительно 700°C до приблизительно 1200°C, альтернативно от приблизительно 750°C до приблизительно 1150°C,

альтернативно от приблизительно 800°C до приблизительно 1125°C, или альтернативно от приблизительно 850°C до приблизительно 1100°C.

Реактор 10 СРО может работать при любом подходящем температурном профиле, который может обеспечивать сингаз с желаемым составом (например, сингаз с желаемым молярным соотношением H_2/CO ; сингаз с желаемым содержанием CO_2 ; и т.д.). Реактор 10 СРО может работать в адиабатических условиях, неадиабатических условиях, изотермических условиях, близких к изотермическим условиям и т.д. Для целей настоящего изобретения термин "неадиабатические условия" относится к технологическим условиям, где реактор подвергается внешнему теплообмену или теплопереносу (например, реактор нагревается; или реактор охлаждается), который может представлять собой прямой теплообмен и/или непрямой теплообмен. Как будет понятно специалисту в данной области и с помощью настоящего описания, термины "прямой теплообмен" и "непрямой теплообмен" известны специалисту в данной области. Напротив, термин "адиабатические условия" относится к условиям процесса, где реактор не подвергается внешнему теплообмену (например, реактор не нагревается; или реактор не охлаждается). Главным образом, внешний теплообмен подразумевает систему внешнего теплообмена (например, система охлаждения; система нагрева), которая требует подвода и/или отведения энергии. Внешний перенос тепла также может быть результатом потери тепла из слоя катализатора (или реактора) вследствие радиационного излучения, проводимости или конвекции. Например, этот теплообмен из слоя катализатора может осуществляться во внешнюю среду или в зоны реактора до и после слоя катализатора.

Для целей настоящего изобретения, термин "изотермические условия" относится к условиям процесса (например, технологическим параметрам СРО), которые обеспечивают по существу постоянную температуру реактора и/или слоя катализатора (например, изотермическую температуру), которая может быть определена как температура, которая варьируется менее чем приблизительно на +10°C, альтернативно менее чем приблизительно +9°C, альтернативно менее чем приблизительно на +8°C, альтернативно менее чем приблизительно на +7°C, альтернативно менее чем приблизительно на +6°C, альтернативно менее чем приблизительно на +5°C, альтернативно менее чем приблизительно на +4°C, альтернативно менее чем приблизительно на +3°C, альтернативно менее чем приблизительно на +2°C, или альтернативно менее чем приблизительно на +1°C в реакторе и/или слое катализатора, соответственно.

Кроме того, для целей настоящего изобретения термин "изотермические условия" относится к условиям процесса (например, технологические параметры СРО), эффективным для обеспечения сингаза с желаемым составом (например, желаемое молярное соотношение H_2/CO ; желаемое содержание CO_2 ; и т.д.), где изотермические условия включают варьирование температуры менее чем приблизительно на +10°C в реакторе и/или слое катализатора. В некоторых вариантах осуществления реактор 10 СРО может работать при любых подходящих технологических параметрах, которые могут обеспечить изотермические условия.

Для целей настоящего изобретения, термин "практически изотермические условия" относится к условиям процесса (например, технологические параметры СРО), которые обеспечивают довольно постоянную температуру реактора и/или слоя катализатора (например, практически изотермическая температура), которая может быть определена как температура, которая варьируется менее чем приблизительно на +100°C, альтернативно менее чем приблизительно на +90°C, альтернативно менее чем приблизительно на +80°C, альтернативно менее чем приблизительно на +70°C, альтернативно менее чем приблизительно на +60°C, альтернативно менее чем приблизительно на +50°C, альтернативно менее чем приблизительно на +40°C, альтернативно менее чем приблизительно на +30°C, альтернативно менее чем приблизительно на +20°C, альтернативно менее чем приблизительно на +10°C, альтернативно менее чем приблизительно на +9°C, альтернативно менее чем приблизительно на +8°C, альтернативно менее чем приблизительно на +7°C, альтернативно менее чем приблизительно на +6°C, альтернативно менее чем приблизительно на +5°C, альтернативно менее чем приблизительно на +4°C, альтернативно менее чем приблизительно на +3°C, альтернативно менее чем приблизительно на +2°C, или альтернативно менее чем приблизительно на +1°C в реакторе и/или слое катализатора, соответственно. В некоторых вариантах осуществления практически изотермические условия обеспечивают варьирование температуры менее чем приблизительно на +50°C, альтернативно менее чем приблизительно на +25°C, или альтернативно менее чем приблизительно на +10°C в реакторе и/или слое катализатора. Кроме того, для целей настоящего изобретения подразумевается, что термин "практически изотермические условия" включает "изотермические" условия.

Более того, для целей настоящего изобретения, термин "близкие к изотермическим условиям" относится к условиям процесса (например, эксплуатационные параметры для СРО), эффективным для обеспечения сингаза с желаемой композицией (например, желаемое молярное соотношение H_2/CO ; желаемое содержание CO_2 ; и т.д.), где близкие к изотермическим условиям условия включают варьирование температуры менее чем приблизительно на +100°C в реакторе и/или слое катализатора.

В некоторых вариантах осуществления способ, как описано в настоящем описании, может включать проведение реакции СРО в близких к изотермическим условиям для получения сингаза, где близкие к изотермическим условиям условия включают варьирование температуры менее чем приблизительно на +100°C в

реакторе и/или слое катализатора. В некоторых вариантах осуществления реактор 10 СРО может работать при любых подходящих параметрах, которые могут обеспечивать близкие к изотермическим условия.

Близкие к изотермическим условия могут обеспечиваться различными переменными процесса и катализатора, такими как температура (например, теплообмен или теплоперенос), давление, скорость потока газа, конфигурация реактора, конфигурация слоя катализатора, композиция слоя катализатора, площадь поперечного сечения реактора, ступенчатая подача подаваемого газа, нагнетание подаваемого газа, композиция подаваемого газа и т.п., или их комбинации. Как правило, и не ограничиваясь теорией, термины "теплоперенос" или "теплообмен" относятся к термической энергии, обмениваемой или переносимой между двумя системами (например, два реактора, таких как реактор для СРО и крекинг-реактор), и термины "теплоперенос" или "теплообмен" используются взаимозаменяемо для целей настоящего описания.

В некоторых вариантах осуществления достижение целевой температуры выходящего потока из СРО и/или близких к изотермическим условий может быть обеспечено посредством теплообмена или теплопереноса. Теплообмен может включать нагрев реактора или охлаждение реактора. В некоторых вариантах осуществления достижение целевой температуры выходящего потока из СРО и/или близких к изотермическим условий может быть обеспечено посредством охлаждения реактора. В другом варианте осуществления достижение целевой температуры выходящего потока из СРО и/или близких к изотермическим условиям могут быть обеспечены посредством нагрева реактора.

В некоторых вариантах осуществления достижение целевой температуры выходящего потока из СРО и/или близких к изотермическим условиям может быть обеспечено посредством прямого теплообмена и/или непрямого теплообмена. Как будет понятно специалисту в данной области и с помощью настоящего описания, термины "прямой теплообмен" и "непрямой теплообмен" известны специалисту в данной области.

Теплообмен может включать внешний теплообмен, внешнее охлаждение охлаждающей жидкостью, реактивное охлаждение, охлаждение жидким азотом, криогенное охлаждение, электрическое нагревание, нагревание посредством электрической дуги, микроволновое нагревание, радиационное нагревание, сжигание природного газа, нагревание с использованием солнечной энергии, нагревание инфракрасными лучами, использование разбавителя в смеси реагентов для СРО, и т.п., или их комбинации. Например, реактивное охлаждение может быть достигнуто посредством проведения эндотермической реакции в холодильном змеевике/кожухе, ассоциированных с (например, находящихся в) реактором.

В некоторых вариантах осуществления достижение целевой температуры выходящего потока из СРО и/или близких к изотермическим условиям может быть обеспечено посредством технологического тепла из реактора СРО. В других вариантах осуществления достижение целевой температуры выходящего потока из СРО и/или близких к изотермическим условиям может быть обеспечено путем подачи тепла к реактору СРО. Как будет понятно специалисту в данной области и с помощью настоящего описания, реактор для СРО может быть необходимо нагревать и охлаждать для достижения целевой температуры выходящего потока из СРО и/или близких к изотермическим условиям.

В некоторых вариантах осуществления теплообмен или теплоперенос могут включать подачу охлаждающего агента, такого как разбавитель, в реактор (например, реактор 10 СРО), для снижения температуры реактора и/или температуры слоя катализатора, при повышении температуры охлаждающего агента и/или изменении фазы охлаждающего агента. Охлаждающий агент может быть реактивным или неактивным. Охлаждающий агент может находиться в жидком состоянии и/или в парообразном состоянии. Как будет понятно специалисту в данной области и с помощью настоящего описания, охлаждающий агент может выступать в качестве ингибитора воспламеняемости; например, путем снижения температуры внутри реактора, путем изменения композиции газовой смеси, путем уменьшения сгорания углеводородов до диоксида углерода и т.д.

В некоторых вариантах осуществления смесь реагентов СРО в реакторе 10 СРО может дополнительно содержать разбавитель, где разбавитель участвует в достижении целевой температуры выходящего потока из СРО и/или близких к изотермическим условиям посредством теплообмена, как описано в настоящем описании. Разбавитель может включать воду, пар, инертные газы (например, аргон), азот, диоксид углерода и т.п., или их комбинации. Как правило, разбавитель является инертным в отношении реакции СРО, например, разбавитель не участвует в реакции СРО. Однако, и как будет понятно специалисту в данной области и с помощью настоящего описания, некоторые разбавители (например, вода, пар, диоксид углерода и т.д.) могут претерпевать химические реакции, отличные от реакции СРО в реакторе, и могут изменять состав конечного сингаза, как более подробно описано ниже в настоящем описании; в то время как другие разбавители (например, азот (N₂), аргон (Ar)) могут не участвовать в реакциях, которые изменяют композицию конечного сингаза. Как будет понятно специалисту в данной области и с помощью настоящего описания, разбавитель может использоваться для варьирования состава конечного сингаза (например, сингаза в выходящем потоке 15 из СРО). Разбавитель может присутствовать в смеси реагентов для СРО в любом подходящем количестве.

Реактор 10 СРО может характеризоваться давлением СРО (например, давление реактора, измеренное на выходе из реактора СРО или в его выпускном отверстии), превышающим или равным приблизительно 1 бар и.д., альтернативно превышающим или равным приблизительно 10 бар и.д., альтернативно превышающим или равным приблизительно 20 бар и.д., альтернативно превышающим или равным приблизительно 25 бар и.д., альтернативно превышающим или равным приблизительно 30 бар и.д., альтернативно превышающим или равным приблизительно 35 бар и.д., альтернативно превышающим или равным приблизительно 40 бар и.д., альтернативно превышающим или равным приблизительно 50 бар и.д., альтернативно менее чем приблизительно 30 бар и.д., альтернативно менее чем приблизительно 25 бар и.д., альтернативно менее чем приблизительно 20 бар и.д., альтернативно менее чем приблизительно 10 бар и.д., альтернативно от приблизительно 1 бар и.д. до приблизительно 90 бар и.д., альтернативно от приблизительно 1 бар и.д. до приблизительно 70 бар и.д., альтернативно от приблизительно 1 бар и.д. до приблизительно 30 бар и.д., альтернативно от приблизительно 1 бар и.д. до приблизительно 25 бар и.д., альтернативно от приблизительно 1 бар и.д. до приблизительно 20 бар и.д., альтернативно от приблизительно 1 бар и.д. до приблизительно 10 бар и.д., альтернативно от приблизительно 25 бар и.д. до приблизительно 90 бар и.д., альтернативно от приблизительно 30 бар и.д. до приблизительно 80 бар и.д.

Реактор 10 СРО может характеризоваться временем контакта в СРО от приблизительно 0,001 миллисекунды (мс) до приблизительно 5 секунд (с), альтернативно от приблизительно 0,001 мс до приблизительно 1 с, альтернативно от приблизительно 0,001 мс до приблизительно 100 мс, альтернативно от приблизительно 0,001 мс до приблизительно 10 мс, альтернативно от приблизительно 0,001 мс до приблизительно 5 мс, или альтернативно от приблизительно 0,01 мс до приблизительно 1,2 мс. Как правило, время контакта реактора, содержащего катализатор, относится к среднему количеству времени, которое соединение (например, молекула этого соединения) проводит в контакте с катализатором (например, в слое катализатора), например, к среднему количеству времени, которое занимает прохождение соединения (например, молекулы этого соединения) через слой катализатора. В некоторых вариантах осуществления реактор 10 СРО может характеризоваться временем контакта от приблизительно 0,001 мс до приблизительно 5 мс, или альтернативно от приблизительно 0,01 мс до приблизительно 1,2 мс.

Все эксплуатационные параметры СРО, описанные в настоящем описании, являются применимыми для всех из вариантов осуществления, описанных в настоящем описании, если нет иных указаний. Как будет понятно специалисту в данной области и с помощью настоящего описания, каждый эксплуатационный параметр СРО может быть скорректирован для обеспечения желаемого качества сингаза (например, выходящий поток 15 из реактора СРО), такого как сингаз с желаемым составом (например, сингаз с желаемым молярным соотношением Н/СО; сингаз с желаемым содержанием СО; и т.д.). Например, эксплуатационные параметры СРО можно корректировать для обеспечения повышенного содержания Н₂ в сингазе. В качестве другого примера, эксплуатационные параметры СРО можно корректировать для обеспечения сниженного содержания СО₂ в сингазе. В качестве другого примера, эксплуатационные параметры СРО могут быть скорректированы для обеспечения снижения содержания непрореагировавших углеводородов (например, непрореагировавшего СН₄) сингаза.

В некоторых вариантах осуществления реактор 10 СРО характеризуется по меньшей мере одним эксплуатационным параметром СРО, выбранным из группы, состоящей из входной температуры СРО от приблизительно 200°C до приблизительно 550°C; температуры на выходе из СРО от приблизительно 600°C до приблизительно 1400°C; давления в СРО от приблизительно 1 бар и.д. до приблизительно 90 бар и.д.; времени контакта в СРО от приблизительно 0,001 миллисекунды (мс) до приблизительно 5 секунд (с); молярного соотношения углерода и кислорода (С/О) в смеси реагентов для СРО от приблизительно 1,5:1 до приблизительно 2,5:1, где молярное соотношение С/О относится к общему количеству моль углерода (С) углеводородов в смеси реагентов, деленному на общее количество моль кислорода (О₂) в смеси реагентов; молярного соотношения пара и углерода (S/C) в смеси реагентов для СРО от приблизительно 0 до приблизительно 2:1, где молярное соотношение S/C относится к общему количеству моль воды (H₂O) в смеси реагентов, деленному на общее количество моль углерода (С) углеводородов в смеси реагентов; и их комбинаций. В некоторых вариантах осуществления реактор 10 СРО характеризуется молярным соотношением пара и углерода (S/C) в смеси реагентов для СРО от приблизительно 0,05:1 до приблизительно 1:1, от приблизительно 0,1:1 до приблизительно 2:1, от приблизительно 0,1:1 до приблизительно 2:1, или равным приблизительно 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 или 1,0.

Реакция СРО является экзотермической реакцией (например, гетерогенная каталитическая реакция; экзотермическая гетерогенная каталитическая реакция), которую обычно проводят в присутствии катализатора СРО, содержащего каталитически активный металл, т.е. металл, активный для катализа реакции СРО. Каталитически активный металл может включать благородный металл (например, Pt, Rh, Ir, Pd, Ru, Ag и т.п., или их комбинации); неблагородный металл (например, Ni, Co, V, Mo, P, Fe, Cu и т.п., или их комбинации); редкоземельные элементы (например, La, Ce, Nd, Eu и т.п., или их комбинации); их оксиды; и т.п.; или их комбинации. Как правило, благородный металл представляет

собой металл, который устойчив к коррозии и окислению в содержащей воду среде. Как будет понятно специалисту в данной области и с помощью настоящего описания, компоненты катализатора СРО (например, металлы, такие как благородные металлы, неблагородные металлы, редкоземельные металлы) могут быть либо разделены на фазы, либо комбинированы в одной фазе.

В некоторых вариантах осуществления катализаторы СРО, пригодные для применения в рамках настоящего изобретения, могут представлять собой катализаторы на подложке и/или катализаторы без подложки. В некоторых вариантах осуществления катализаторы на подложке могут включать подложку, где подложка может быть каталитически активной (например, подложка может катализировать реакцию СРО). Например, каталитически активная подложка может включать металлическую сетку или проволочное сито (например, сетку или проволочное сито из Pt); монолитный катализатор на основе каталитически активного металла и т.д. В других вариантах осуществления катализаторы на подложке могут содержать подложку, где подложка может представлять собой каталитически неактивную подложку (например, подложка не может катализировать реакцию СРО), такую как из SiO_2 ; карбида кремния (SiC); оксида алюминия; каталитически неактивную монолитную подложку и т.д. В других вариантах осуществления катализаторы на подложке могут включать каталитически активную подложку и каталитически неактивную подложку.

В некоторых вариантах осуществления катализатор СРО может быть нанесен в виде тонкого покрытия на подложку, где подложка может быть каталитически активной или неактивной, и где подложка может представлять собой монолит, пену, частицу катализатора со сложной конфигурацией и т.д.

В некоторых вариантах осуществления катализатор СРО может представлять собой монолит, пену, порошок, частицу и т.д. Неограничивающие примеры форм частиц катализатора СРО, пригодных для применения в рамках настоящего изобретения, включают цилиндрическую, дисковидную, сферическую, листообразную, эллипсоидную, изометрическую, неправильную, кубическую, игольчатую и т.п., или их комбинации.

В некоторых вариантах осуществления подложка включает неорганический оксид, альфа-, бета- или тета-оксид алюминия (Al_2O_3), активированный Al_2O , диоксид кремния (SiO_2), диоксид титана (TiO_2), оксид магния (MgO), оксид циркония (ZrO_2), оксид лантана (III) (La_2O_3), оксид иттрия (III) (Y_2O_3), оксид церия (IV) (CeO_2), цеолиты, ZSM-5, оксиды перовскита, оксиды гидротальцита, и т.п., или их комбинации.

Не ограничиваясь этим, процессы СРО, реакторы СРО, катализаторы СРО и конфигурации слоев катализаторов СРО, пригодные для применения в рамках настоящего изобретения, более подробно описаны в предварительной патентной заявке США № 62/522910, поданной 21 июня 2017 года (международная заявка № PCT/IB2018/054475, поданная 18 июня 2018 года) и имеющей название "Improved Reactor Designs for Heterogeneous Catalytic Reactions"; и предварительной патентной заявке № 62/521831, поданной 19 июня 2017 года (международная заявка № PCT/IB2018/054470, поданная 18 июня 2018 года) и имеющей название "An Improved Process for Syngas Production for Petrochemical Applications;" каждая из которых включена в настоящее описание в качестве ссылки в полном объеме для целей, не противоречащих настоящему описанию.

В соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения, выходящий поток 15 из реактора СРО извлекают из реактора 10 СРО, выходящий поток 15 из реактора СРО включает водород, монооксид углерода, воду, диоксид углерода и непрореагировавшие углеводороды. В некоторых вариантах осуществления выходящий поток 15 из реактора СРО может характеризоваться соотношением М, превышающим или равным приблизительно 1,5, альтернативно превышающим или равным приблизительно 1,6, альтернативно превышающим или равным приблизительно 1,7, альтернативно превышающим или равным приблизительно 1,8, альтернативно превышающим или равным приблизительно 1,84, альтернативно превышающим или равным приблизительно 1,9, альтернативно от приблизительно 1,5 до приблизительно 1,95, альтернативно от приблизительно 1,7 до приблизительно 2,3, альтернативно от приблизительно 1,8 до приблизительно 2,2, или альтернативно от приблизительно 1,9 до приблизительно 2,2.

Выходящий поток 15 из реактора СРО, как описано в настоящем описании, может характеризоваться молярным соотношением H_2/CO более чем приблизительно 1,7, альтернативно более чем приблизительно 1,8, альтернативно более чем приблизительно 1,9, альтернативно более чем приблизительно 2,0, или альтернативно более чем приблизительно 2,1. В некоторых вариантах осуществления выходящий поток 15 из реактора СРО, как описано в настоящем описании, может характеризоваться молярным соотношением H_2/CO от приблизительно 1,7 до приблизительно 2,3, альтернативно от приблизительно 1,75 до приблизительно 1,81, альтернативно от приблизительно 1,8 до приблизительно 2,2, или альтернативно от приблизительно 1,9 до приблизительно 2,1.

В некоторых вариантах осуществления выходящий поток 15 из реактора СРО может иметь содержание СО менее чем приблизительно 10 мол.%, менее чем приблизительно 9 мол.%, менее чем приблизительно 8 мол.%, менее чем приблизительно 7 мол.%, альтернативно менее чем приблизительно 6 мол.%, альтернативно менее чем приблизительно 5 мол.%, альтернативно менее чем приблизительно 4 мол.%, альтернативно менее чем приблизительно 3 мол.%, альтернативно менее чем приблизительно

2 мол.%, альтернативно менее чем приблизительно 1 мол.%, альтернативно более чем приблизительно 0,1 мол.%, альтернативно более чем приблизительно 0,25 мол.%, альтернативно более чем приблизительно 0,5 мол.%, альтернативно от приблизительно 0,1 мол.% до приблизительно 7 мол.%, альтернативно от приблизительно 0,25 мол.% до приблизительно 6 мол.%, или альтернативно от приблизительно 0,5 мол.% до приблизительно 5 мол.%.

В некоторых вариантах осуществления вода может конденсироваться и отделяться от по меньшей мере части выходящего потока 15 из реактора СРО, например, в конденсаторе. В некоторых вариантах осуществления выходящий поток 15 из реактора СРО можно подвергать переработке, такой как извлечение непрореагировавших углеводов, разбавителя, воды и т.д. В некоторых вариантах осуществления способ, как описано в настоящем описании, кроме того, может включать: (i) извлечение по меньшей мере части непрореагировавших углеводов из выходящего потока 15 из реактора СРО с получением извлеченных углеводов, и (ii) рециклирование по меньшей мере части извлеченных углеводов в реактор 10 СРО. Как будет понятно специалисту в данной области и с помощью настоящего описания, хотя в процессах СРО может быть достигнуто довольно высокое конвертирование (например, конвертирование, превышающее или равное приблизительно 90%), неконвертированные углеводороды могут извлекаться и рециклировать обратно в реактор 10 СРО.

В некоторых вариантах осуществления способ по настоящему изобретению дополнительно включает охлаждение выходящего потока 15 из реактора СРО путем нагрева углеводов первой части 5А при охлаждении выходящего потока 15 из реактора СРО. Охлаждение выходящего потока 15 из реактора СРО посредством нагрева углеводов первой части 5А при охлаждении выходящего потока 15 из реактора СРО может включать теплообмен между выходящим потоком 15 из реактора СРО и жидким теплоносителем 18 (например, вода или пар низкого давления (LP)) в первом теплообменнике HE1 с получением первого охлажденного выходящего потока 15А из реактора СРО; нагрев углеводов при дальнейшем охлаждении первого охлажденного выходящего потока 15А из реактора СРО посредством теплообмена между ними во втором теплообменнике HE2 с получением нагретых углеводов 5А' и второго охлажденного выходящего потока 15В из реактора СРО и пара LP, пара среднего давления (MP) и/или пара высокого давления (HP). В некоторых вариантах осуществления способ дополнительно включает необязательно предварительный нагрев углеводов посредством электрического нагревателя или теплообменника HE5 перед вторым теплообменником HE2.

В некоторых вариантах осуществления нагретая первая часть углеводов 5А' подается непосредственно в реактор 10 СРО. В альтернативных вариантах осуществления первая часть 5А углеводов нагревается перед десульфуризацией. В некоторых вариантах осуществления нагретая первая часть углеводов 5А' содержит одно или несколько серосодержащих соединений, способ включает удаление по меньшей мере части серосодержащих соединений из нагретой первой части углеводов 5А' с получением десульфурированной первой части углеводов 8, которая может подаваться непосредственно в реактор 10 СРО или может подаваться в реактор 10 СРО с последующим теплообменом в четвертом теплообменнике E1E4, как дополнительно описано ниже.

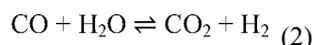
В некоторых вариантах осуществления описанный в настоящем описании способ включает охлаждение десульфурированной первой части углеводов 8. Например, в некоторых вариантах осуществления десульфурированная первая часть углеводов 8 охлаждается посредством нагрева воды 9 при охлаждения десульфурированной первой части 8 углеводов посредством теплообмена в четвертом теплообменнике E1E4 с получением пара 11 (например, пар LP) и охлажденной десульфурированной первой части 8' углеводов. В некоторых вариантах осуществления по меньшей мере часть охлажденной десульфурированной первой части 8' углеводов и необязательно по меньшей мере часть 11А пара 11 подается в реактор 10 СРО в качестве компонента смеси реагентов СРО на стадии (а).

В некоторых вариантах осуществления охлаждение выходящего потока 15 из реактора СРО дополнительно включают нагрев воды 16 при охлаждении второго охлажденного выходящего потока 15В из реактора СРО посредством теплообмена в третьем теплообменнике HE3 с получением потока 17 (например, включающего кипяченую воду и/или пар LP) и третьего охлажденного выходящего потока 15С из реактора СРО. В некоторых вариантах осуществления по меньшей мере часть третьего охлажденного выходящего потока 15С из реактора СРО подается в реактор 20 WGS на стадии (b), дополнительно описанный в настоящем описании ниже. Поток 17 может представлять собой пар низкого давления. В некоторых вариантах осуществления по меньшей мере часть 21 пара (17/19) используется для приведения в действия парового компрессора, такого как компрессор 30 сингаза, дополнительно описанный в настоящем описании ниже.

Как отмечалось в настоящем описании выше, в некоторых вариантах осуществления способ по настоящему изобретению дополнительно включает (b) подачу по меньшей мере части выходящего потока 15 из реактора СРО в реактор 20 конверсии водяного газа (WGS) с получением обогащенного выходящего потока 15D из реактора, где часть монооксида углерода выходящего потока 15 из реактора СРО реагирует с водой посредством реакции WGS с образованием водорода и диоксида углерода, где обогащенный водородом выходящий поток 15D из реактора характеризуется молярным соотношением

H_2/CO обогащенного водородом выходящего потока из реактора и соотношением M обогащенного водородом выходящего потока из реактора, и где молярное соотношение H_2/CO обогащенного водородом выходящего потока 15D из реактора превышает молярное соотношение H_2/CO выходящего потока 15 из реактора СРО. Как описано в настоящем описании выше, выходящий поток 15 из реактора СРО может использоваться для предварительного нагрева первой части 5А углеводородного сырья 5 с получением нагретой первой части 5А' углеводородов в первом теплообменнике HE1, и/или с получением пара (например, пар высокого давления (HP) в потоке 17 пара HP) из воды и пара 16 через третий теплообменник HE3 перед подачей в реактор 20 WGS. Таким образом, в некоторых вариантах осуществления способ по настоящему изобретению включает подачу по меньшей мере части охлажденного выходящего потока из реактора СРО (например, первый охлажденный выходящий поток 15B из реактора СРО и/или второй охлажденный выходящий поток 15C из реактора СРО) в реактор 20 конверсии водяного газа (WGS) с получением обогащенного водородом выходящего потока 15D из реактора, где часть монооксида углерода охлажденного выходящего потока из реактора СРО реагирует с водой посредством реакции WGS с образованием водорода и диоксида углерода, где обогащенный водородом выходящий поток 15D из реактора характеризуется молярным соотношением H_2/CO обогащенного водородом выходящего потока 15D из реактора, где обогащенный водородом выходящий поток 15D из реактора характеризуется соотношением M обогащенного водородом выходящего потока 15D из реактора, и где молярное соотношение H_2/CO обогащенного водородом выходящего потока 15D из реактора превышает молярное соотношение H_2/CO выходящего потока 15 из реактора СРО, первого охлажденного выходящего потока 15B из реактора СРО и/или второго охлажденного выходящего потока 15C из реактора СРО.

В реакторе 20 конверсии водяного газа (WGS) часть монооксида углерода выходящего потока 15 из реактора СРО реагирует с водой посредством реакции WGS с образованием водорода и диоксида углерода и, таким образом, обеспечивает обогащенный водородом сингаз в качестве обогащенного водородом выходящего потока 15D из реактора. Главным образом, реакция WGS описывает каталитическую реакцию монооксида углерода и водяного пара с образованием диоксида углерода и водорода, например, как представлено в уравнении (2):



Реакция WGS может использоваться для повышения молярного соотношения H_2/CO потоков газа, включающих монооксид углерода и водород. Катализаторы WGS могут включать любые подходящие катализаторы WGS, такие как коммерческие катализаторы WGS; усиленные хромом или медью катализаторы на основе железа; катализаторы на основе меди-цинка-алюминия и т.п.; или их комбинации.

Часть монооксида углерода в реакторе СРО может подвергаться реакции WGS (как представлено в уравнении (2)) в реакторе 10 СРО, тем самым увеличивая количество водорода в выходящем потоке 15 из реактора СРО.

В некоторых вариантах осуществления способ получения сингаза, как описано в настоящем описании, кроме того, может включать извлечение обогащенного водородом выходящего потока 15D из реактора 20 WGS, где обогащенный водородом выходящий поток 15D из реактора включает водород, монооксид углерода, диоксид углерода, воду и непрореагировавшие углеводороды, и где молярное соотношение H_2/CO в обогащенном водородом выходящем потоке 15D из реактора WGS превышает молярное соотношение H_2/CO выходящего потока 15 из реактора СРО.

В некоторых вариантах осуществления обогащенный водородом выходящий поток 15D из реактора WGS может использоваться в качестве сингаза в последующем процессе без дальнейшей обработки выходящего потока из реактора WGS. В других вариантах осуществления обогащенный водородом выходящий поток 15D из реактора WGS может далее обрабатываться перед последующим химическим синтезом (например, метанола). Например, в некоторых вариантах осуществления обогащенный водородом выходящий поток 15D из реактора WGS может далее обрабатываться в сепараторе 25 диоксида углерода для уменьшения содержания в нем диоксида углерода.

В некоторых вариантах осуществления способ по настоящему изобретению, кроме того, включает удаление части CO_2 из обогащенного водородом выходящего потока 15D из реактора в сепараторе 25 CO_2 с образованием сингаза 15E. Полученный сингаз 15E характеризуется соотношением M сингаза, где соотношение M сингаза 15E превышает соотношение M выходящего потока 15 из реактора СРО, и где соотношение M сингаза 15E превышает соотношение M обогащенного водородом выходящего потока 15D из реактора.

В некоторых вариантах осуществления выходящий поток 15 из реактора СРО далее обрабатывается с образованием обогащенного водородом сингаза 15E путем удаления по меньшей мере части диоксида углерода из выходящего потока 15 из реактора СРО и/или обогащенного водородом выходящего потока 15D из реактора WGS с образованием обогащенного водородом сингаза 15E. Как будет понятно специалисту в данной области и с помощью настоящего изобретения, и не ограничиваясь теорией, в то время как молярное соотношение H_2/CO сингаза не изменяется в результате удаления диоксида углерода

из сингаза, концентрация водорода возрастает в сингазе посредством удаления диоксида углерода из сингаза. Однако соотношение M сингаза изменяется при изменении содержания диоксида углерода в сингазе, где соотношение M представляет собой молярное соотношение, определяемое как $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$. Выходящий поток 15 из реактора CPO характеризуется соотношением M выходящего потока из реактора CPO. Обогащенный водородом сингаз 15E характеризуется соотношением M обогащенного водородом сингаза. Обогащенный водородом сингаз 15E характеризуется соотношением M , которое превышает соотношение M выходящего потока 15 из реактора CPO и также превышает соотношение M обогащенного водородом выходящего потока 15D из реактора WGS. Как будет понятно специалисту в данной области, и с помощью настоящего изобретения, CO_2 -бедный сингаз имеет более высокое соотношение M , чем CO_2 -богатый сингаз: чем более низким является содержание CO_2 в сингазе, тем более высоким является соотношение M в сингазе.

В некоторых вариантах осуществления по меньшей мере часть диоксида углерода может быть удалена из обогащенного водородом выходящего потока 15D из реактора WGS с образованием сингаза 15E, пригодного для дальнейшего химического синтеза. Поскольку сингаз 15E является обогащенным водородом относительно выходящего потока 15 из реактора CPO, он также может упоминаться в настоящем описании как "обогащенный водородом сингаз". Путем уменьшения содержания диоксида углерода в сепараторе 25 CO_2 полученный сингаз 15E характеризуется соотношением M , превышающим соотношение M обогащенного водородом выходящего потока 15D из реактора WGS.

В некоторых вариантах осуществления обогащенный водородом сингаз 15E может характеризоваться соотношением M , превышающим или равным приблизительно 1,7, 1,9, 2,1, 2,3 или 2,5, от приблизительно 1,9 до приблизительно 2,2, альтернативно от приблизительно 1,95 до приблизительно 2,1, или альтернативно от приблизительно 1,98 до приблизительно 2,06. В некоторых вариантах осуществления обогащенный водородом сингаз 15E может характеризоваться молярным соотношением H_2/CO , превышающим или равным приблизительно 1,8, 2,0, 2,2, 2,5, 2,8 или 3 или от приблизительно 1,5 до приблизительно 3,5, альтернативно от приблизительно 2 до приблизительно 3 или альтернативно от приблизительно 2,25 до приблизительно 2,75. Молярное соотношение H_2/CO обогащенного водородом выходящего потока 15D из реактора WGS и обогащенного водородом сингаза 15E может быть по существу одинаковым.

Сепаратор 25 CO_2 может включать любой сепаратор CO_2 , известный специалистам в данной области в качестве действующего путем удаления CO_2 из обогащенного водородом выходящего потока 15D из реактора с образованием сингаза 15E. Сепаратор 25 CO_2 может включать удаление CO_2 посредством аминовой абсорбции (например, моноэтаноламин) (например, аминовая очистка), адсорбции при переменном давлении (PSA), адсорбции при переменной температуре, газоотделительных мембран (например, пористые неорганические мембраны, палладиевые мембраны, полимерные мембраны, цеолиты и т.д.), криогенного разделения и т.п., или их комбинаций. В некоторых вариантах осуществления стадия удаления по меньшей мере части диоксида углерода из выходящего потока 15 из реактора CPO и/или обогащенного водородом выходящего потока 15D из реактора WGS с образованием обогащенного водородом сингаза 15E может включать удаление CO_2 путем аминовой абсорбции. Например, сепаратор 25 CO_2 может включать поглотитель CO_2 , такой как аминовый элемент. В некоторых вариантах осуществления менее чем приблизительно 50, 45, 40, 35 или 30 мол.% CO_2 в обогащенном водородом выходящем потоке 15D из реактора WGS удаляются в сепараторе 25 CO_2 с образованием сингаза 15E.

В некоторых вариантах осуществления первая часть выходящего потока 15 из реактора CPO может подаваться в реактор 20 WGS с образованием обогащенного водородом выходящего потока 15D из реактора WGS. В таких вариантах осуществления по меньшей мере часть обогащенного водородом выходящего потока 15D из реактора WGS может приводиться в контакт со второй частью выходящего потока 15 из реактора CPO с образованием обогащенного водородом сингаза. В таких вариантах осуществления выходящий поток из реактора CPO (например, первая часть выходящего потока 15 из реактора CPO 15, вторая часть выходящего потока 15 из реактора CPO) и/или обогащенный водородом выходящий поток 15D из реактора WGS могут подвергаться стадии удаления диоксида углерода. Например, первая часть выходящего потока 15 из реактора CPO, которая может подаваться в реактор 20 WGS с образованием обогащенного водородом выходящего потока 15D из реактора WGS, может составлять от приблизительно 0,01 об.% до приблизительно 100 об.%, альтернативно от приблизительно 0,1 об.% до приблизительно 90 об.%, альтернативно от приблизительно 1 об.% до приблизительно 80 об.%, альтернативно от приблизительно 10 об.% до приблизительно 75 об.%, альтернативно от приблизительно 20 об.% до приблизительно 60 об.%, альтернативно от приблизительно 25 об.% до приблизительно 50 об.%, альтернативно более чем или ровно приблизительно 5 об.%, альтернативно более чем или ровно приблизительно 10 об.%, альтернативно более чем или ровно приблизительно 15 об.%, альтернативно более чем или ровно приблизительно 20 об.%, или альтернативно более чем или ровно приблизительно 25 об.% в расчете на общий объем выходящего потока 15 из реактора CPO.

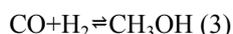
В некоторых вариантах осуществления вторая часть выходящего потока 15 из реактора CPO может приводиться в контакт по меньшей мере с частью обогащенного водородом выходящего потока 15D из

реактора WGS с образованием комбинированного выходящего потока, где комбинированный выходящий поток характеризуется соотношением M комбинированного выходящего потока; где по меньшей мере часть диоксида углерода может удаляться из комбинированного выходящего потока в сепараторе 25 CO_2 с образованием сингаза $15E$, и где сингаз $15E$ характеризуется соотношением M , которое превышает соотношение M комбинированного выходящего потока. Например, вторая часть выходящего потока 15 из реактора CPO , которая может приводиться в контакт по меньшей мере с частью обогащенного водородом выходящего потока $15D$ из реактора WGS с образованием комбинированного выходящего потока, может составлять от приблизительно $0,01$ об.% до приблизительно $99,99$ об.%, альтернативно от приблизительно 10 об.% до приблизительно $99,9$ об.%, альтернативно от приблизительно 20 об.% до приблизительно 99 об.%, альтернативно от приблизительно 25 об.% до приблизительно 90 об.%, альтернативно от приблизительно 40 об.% до приблизительно 80 об.%, альтернативно от приблизительно 50 об.% до приблизительно 75 об.%, альтернативно менее чем приблизительно 95 об.%, альтернативно менее чем приблизительно 90 об.%, альтернативно менее чем приблизительно 85 об.%, альтернативно менее чем приблизительно 80 об.%, или альтернативно менее чем приблизительно 75 об.% в расчете на общий объем выходящего потока 15 из реактора CPO .

В некоторых вариантах осуществления способ производства сингаза, как описано в настоящем описании, может включать стадию удаления диоксида углерода из одного или нескольких потоков; например, диоксид углерода может быть удален из по меньшей мере части выходящего потока 15 из реактора CPO , из по меньшей мере части обогащенного водородом выходящего потока $15D$ из реактора WGS, из по меньшей мере части комбинированного выходящего потока и т.д. Например, диоксид углерода может быть удален из по меньшей мере части выходящего потока 15 из реактора CPO и/или из по меньшей мере части обогащенного водородом выходящего потока $15D$ из реактора WGS с образованием сингаза $15E$; диоксид углерода может быть удален либо из по меньшей мере части выходящего потока 15 из реактора CPO , либо из по меньшей мере части обогащенного водородом выходящего потока $15D$ из реактора WGS, перед объединением выходящего потока 15 из реактора CPO и обогащенного водородом выходящего потока $15D$ из реактора WGS с образованием сингаза $15E$; диоксид углерода может быть удален из комбинированного выходящего потока с образованием сингаза $15E$ и т.п.; или их комбинации.

Синтез метанола может быть осуществлен в контуре 40 синтеза метанола. Контур 40 синтеза метанола может включать любой контур синтеза метанола, известный в данной области и с помощью настоящего изобретения в качестве пригодного для продуцирования потока 55 неочищенного метанола и потока 56 продувочного газа. Например, контур 40 синтеза метанола может включать один или несколько реакторов синтеза метанола, один или несколько газожидкостных сепараторов, один или несколько теплообменников, один или несколько рециркуляционных потоков и/или один или несколько паровых барабанов. В некоторых вариантах осуществления способ производства метанола, как описано в настоящем описании, может включать стадию подачи по меньшей мере части сингаза $15E$ в контур 40 синтеза метанола. Контур 40 синтеза метанола действует, продуцируя поток 55 неочищенного метанола и поток 56 продувочного газа. Контур синтеза метанола включает реактор для синтеза метанола или "реактор метанола", действующий путем продуцирования выходящего потока из реактора метанола. Выходящий поток из реактора метанола включает метанол, воду, H_2 , CO , CO_2 и углеводороды. Контур 40 синтеза метанола может включать любой реактор, пригодный для реакции синтеза метанола из CO и H_2 , например, такой как реактор с орошаемым слоем, реактор с псевдооживленным слоем, суспензионный реактор, петлевой реактор, охлажденный многотрубчатый реактор и т.п., или их комбинации.

Как правило, CO и H_2 могут конвертироваться в метанол (CH_3OH), например, как указано в уравнении (3):



CO_2 и H_2 также могут конвертироваться в метанол, например, как указано в уравнении (4):



Не ограничиваясь теорией, чем более низким является содержание CO_2 в сингазе $15E$, тем более низким является количество воды, образовавшейся в реакторе синтеза метанола. Как будет понятно специалисту в данной области и с помощью настоящего описания, сингаз, полученный посредством SMR , имеет довольно высокое содержание водорода (по сравнению с содержанием водорода в сингазе, полученном посредством CPO), и сингаз с повышенным содержанием водорода может способствовать конвертированию CO_2 в метанол, например, как указано в уравнении (4), что в свою очередь может приводить к повышенному содержанию воды в потоке неочищенного метанола (например, неочищенный поток 55 метанола, описанный в настоящем описании ниже).

Синтез метанола из CO , CO_2 и H_2 является каталитическим процессом, и наиболее часто его проводят в присутствии катализаторов на основе меди. Реактор синтеза метанола может включать катализатор для получения метанола, такой как любой подходящий коммерческий катализатор, используемый для синтеза метанола. Неограничивающие примеры катализаторов для получения метанола, пригодных для применения в реакторе синтеза метанола в контуре 40 синтеза метанола в

рамках настоящего изобретения, включают Cu, Cu/ZnO, Cu/ThO₂, Cu/Zn/Al₂O, Cu/ZnO/Al₂O, Cu/Zr, и т.п., или их комбинации.

В некоторых вариантах осуществления способ производства метанола, как описано в настоящем описании, может включать стадию сжатия по меньшей мере части сингаза 15E в компрессоре 30 сингаза с получением сжатого сингаза 15E', и по меньшей мере части сжатого сингаза 15E' подается в контур 40 синтеза метанола. В некоторых вариантах осуществления компрессор 30 представляет собой паровой компрессор, и по меньшей мере часть 17A (например, HP) пара 17 используется в турбине парового компрессора. В некоторых вариантах осуществления компрессор 30 представляет собой паровой компрессор, и по меньшей мере часть второй части 5B углеводородного сырья 5 используется для обеспечения пара для приведения в действие парового компрессора. В некоторых вариантах осуществления пар (например, дополнительный или альтернативный пар) генерируется посредством сжигания альтернативных углеводородов, и пар далее используется для приведения в действие парового компрессора. Как отмечалось выше, в некоторых вариантах осуществления сингаз 15E и/или сжатый сингаз 15E', подаваемый в контур 40 для синтеза метанола, характеризуется молярным соотношением H₂/CO, превышающим или равным приблизительно 1,8, 2,0, 2,2, 2,5, 2,8 или 3, и/или соотношением M, превышающим или равным приблизительно 1,7, 1,9, 2,1, 2,3 или 2,5.

В некоторых вариантах осуществления в контуре 40 синтеза метанола используется серия (например, 3, 4 или 5) реакторов с охлаждаемым слоем, и холодное сырье смешивается с выходящим газом из каждого слоя для снижения температуры газа перед подачей сырья на следующий слой. Вследствие повышенной концентрации монооксида углерода в контуре реактора метанола в соответствии с настоящим изобретением, температура выходящего газа из каждого слоя может быть более высокой, чем на предприятиях синтеза метанола с использованием только SMR. Таким образом, в некоторых вариантах осуществления температура холодных потоков сырья, впрыскиваемых между слоями, может снижаться до достижения адиабатической работы в реакторе синтеза метанола.

В некоторых вариантах осуществления способ производства метанола, как описано в настоящем описании, может включать стадию подачи по меньшей мере части выходящего потока из реактора синтеза метанола в сепаратор для получения потока 55 неочищенного метанола и потока пара, где поток 55 неочищенного метанола включает метанол и воду, и где поток 56 пара содержит H₂, CO, CO₂ и углеводороды. Выходящий поток из реактора для метанола может разделяться на неочищенный поток 55 метанола и поток пара в газожидкостном сепараторе, таком как парожидкостной сепаратор, испарительный барабан, дренажный барабан, дренажная емкость, вакуумный барабан компрессора, и т.д.

В некоторых вариантах осуществления способ получения метанола, как описано в настоящем описании, может включать стадию разделения по меньшей мере части потока 55 неочищенного метанола из контура синтеза метанола в дистилляционной установке 60 на поток 65 метанола и поток 66 воды. Дистилляционная установка 60 может содержать одну или несколько дистилляционных колонн. Поток 66 воды включает воду и остаточный метанол. Как правило, одна или несколько дистилляционных колонн могут разделять компоненты потока 55 неочищенного метанола на основе их температуры кипения. Как будет понятно специалисту в данной области и с помощью настоящего описания, чем более высоким является содержание воды в потоке 55 неочищенного метанола, тем больше необходимо дистилляционных колонн для очистки метанола.

В некоторых вариантах осуществления поток 65 метанола может содержать метанол в количестве, превышающем или равном приблизительно 95 мас.%, альтернативно превышающем или равном приблизительно 97,5 мас.%, альтернативно превышающем или равном приблизительно 99 мас.%, или альтернативно превышающем или равном приблизительно 99,9 мас.%, в расчете на общую массу потока 65 метанола.

В некоторых вариантах осуществления способ производства метанола, как описано в настоящем описании, может включать стадию рециклирования первой части потока пара в контур 40 синтеза метанола (например, в его реактор синтеза метанола), и подачу второй части потока пара в качестве потока 56 продувочного газа в элемент 70 отделения водорода с образованием потока 71 водорода и потока 72 остаточного газа. В некоторых вариантах осуществления вторая часть (например, поток 56 продувочного газа) потока пара составляет от приблизительно 90 процентов по массе (мас.%) % до приблизительно 99 мас.%, от приблизительно 94 мас.% до приблизительно 97 мас.%, или от приблизительно 92 мас.% до приблизительно 99 мас.% потока пара в расчете на общую массу потока пара. В некоторых вариантах осуществления первая часть потока пара, рециклируемая в контуре 40 синтеза метанола, составляет от приблизительно 1 процента по массе (мас.%) % до приблизительно 10 мас.%, от приблизительно 2 мас.% до приблизительно 9 мас.%, или от приблизительно 3 мас.% до приблизительно 6 мас.% потока пара.

Сепаратор 70 водорода может представлять собой любое устройство, известное в данной области в качестве действующего путем отделения по существу чистого (например, чистого) потока 71 водорода от потока 56 продувочного газа, поступающего в него. Сепаратор 70 водорода может частично или полностью удалить водород из потока 56 продувочного газа, поступающего в него. В некоторых вариантах осуществления поток 71 водорода разделяется, причем по меньшей мере часть потока 71

водорода может рециркулировать в качестве первого рециркулята 71А в реактор 10 СРО (например, выше HDS 6, например, посредством подвергнутой теплообмену первой части 5А') и/или по меньшей мере часть потока 71 водорода может рециркулировать в качестве второго рециркулята 71В в контур 40 синтеза метанола (например, в реактор(ы) синтеза метанола) с подвергнутым риформингу синтез-газом (например, сингаз 15Е). В некоторых вариантах осуществления остаточный газовый поток 72 разделяется, причем по меньшей мере часть остаточного газового потока 72 может рециркулировать в качестве остаточного газового рециркулята 72В в реактор 10 СРО (например, выше HDS 6, например, посредством подвергнутой теплообмену первой части 5А') и/или по меньшей мере часть остаточного газового потока 72 может использоваться в форме оставшегося остаточного газового потока 72А в качестве топлива.

В некоторых вариантах осуществления система и способ для синтеза сингаза и/или метанола по изобретению не включает реактор парового риформинга метана (SMR). В некоторых вариантах осуществления контур 40 синтеза метанола характеризуется объемом реактора синтеза метанола, который является меньшим чем объем реактора синтеза метанола, используемого для в остальном сходного процесса, в котором продуцируется (тот же продукт) метанол из сингаза, полученного посредством реактора парового риформинга метана SMR без реактора СРО. В некоторых вариантах осуществления реактор синтеза метанола характеризуется объемом реактора синтеза метанола, который является таким же, как и объем реактора синтеза метанола, используемый для в остальном сходного способа, в котором продуцируется метанол посредством реактора парового риформинга метана (SMR) без реактора СРО, и в описанном в настоящем описании процессе продуцируется большее количество метанола на данное количество углеводородного сырья 5.

В некоторых вариантах осуществления способ производства метанола, как описано в настоящем описании, может преимущественно демонстрировать усовершенствование одной или нескольких характеристик процесса по сравнению с общепринятыми процессами. В некоторых вариантах осуществления способ синтеза метанола по настоящему изобретению обеспечивает увеличенную эффективность по углероду, уменьшенный размер реактора для синтеза метанола вследствие более низкого потока сингаза (или увеличенный выход метанола при том же размере реактора для синтеза метанола), сниженное энергопотребление, более высокую общую эффективность, более высокую химическую эффективность по углероду, уменьшение нагрузки на компрессор сингаза, более высокую эффективность контура синтеза метанола, снижение использования пара или их комбинацию относительно в остальном сходного процесса, в котором используется SMR для получения сингаза для синтеза метанола.

Посредством использования СРО вместе с WGS, удалением CO₂ и/или тепловой интеграцией (например, посредством теплообменников HE1, HE2, E1E3, E1E4 и/или HE5), вместо SMR, для получения синтез-газа, пригодного для последующего синтеза метанола, описанные в настоящем описании система и способ позволяют снижение энергопотребления при минимальных капиталовложениях для нового или усовершенствованного применения. В некоторых вариантах осуществления предприятие синтеза метанола по настоящему изобретению обеспечивает снижение энергопотребления от индексной величины приблизительно 90-100 ММВТУ/тонна произведенного метанола, до индексной величины менее чем приблизительно 20-50 ММВТУ/тонна произведенного метанола, что отражает снижение более чем на приблизительно 40-80%. В некоторых вариантах осуществления СРО, WGS и/или удаление CO₂ используются совместно с тепловой интеграцией (например, посредством теплообменников HE1, HE2, HE3, HE4 и/или HE5) с образованием сингаза, пригодного для последующего синтеза метанола (или синтез другого химического вещества, для которого является желательным уменьшенное молярное соотношение H₂/CO) без использования SMR. В некоторых вариантах осуществления описанный в настоящем описании способ СРО позволяет снижение общего энергопотребления или эффективности по углероду предприятия по производству метанола (например, на от приблизительно 5 до приблизительно 15%) по сравнению с технологиями производства метанола уровня техники (например, в которых используются комбинированный риформинг, ATR и ATR+риформинг с газовым нагревом (GHR)).

Способ по настоящему изобретению может генерировать больше тепла в реакторе синтеза метанола контура 40 синтеза метанола, которое может использоваться в способе (например, дополнительный пар среднего давления или низкого давления, используемый в способе).

Как будет понятно специалисту в данной области и с помощью настоящего описания, поскольку реакция СРО является экзотермической, требуется очень мало подачи тепла в форме сжигания топлива (например, для предварительного нагрева реагентов в реакционной смеси, которая подается в отделение для образования сингаза), по сравнению с общепринятым паровым риформингом. По существу, в способе получения метанола с использованием сингаза СРО, как описано в настоящем описании, может преимущественно образовываться меньше CO₂ вследствие сжигания топлива по сравнению с паровым риформингом.

Дополнительные преимущества способов продуцирования метанола, как описано в настоящем описании, могут стать понятными специалисту в данной области при рассмотрении настоящего описания.

В то время как были показаны и описаны различные варианты осуществления, их модификации могут быть осуществлены специалистом в данной области без отклонения от сущности и идей изобретения. Варианты осуществления, описанные в настоящем описании, являются только иллюстративными и не предназначены для ограничения. Многие варианты и модификации объекта, описанного в настоящем описании, являются возможными и входят в объем изобретения. Когда прямо указаны числовые диапазоны и пределы, следует понимать, что такие прямые диапазоны или ограничения включают итерационные диапазоны или пределы подобной величины, входящие в пределы прямо указанных диапазонов или пределов (например, от приблизительно 1 до приблизительно 10 включает 2, 3, 4 и т.д.; более 0,10 включает 0,11, 0,12, 0,13 и т.д.). Например, когда приведен числовой диапазон с верхней границей, R_L , и верхней границей, R , любое число, входящее в данный диапазон, конкретно раскрыто. В частности, следующие числа в диапазоне конкретно раскрыты: $R = R_L + k * (R_u - R_L)$, где k представляет собой переменную в диапазоне от 1 процента до 100 процентов с шагом 1 процент, т.е., k представляет собой 1 процент, 2 процента, 3 процента, 4 процента, 5 процентов, ... 50 процентов, 51 процент, 52 процента, ..., 95 процентов, 96 процентов, 97 процентов, 98 процентов, 99 процентов или 100 процентов. Более того, любой числовой диапазон, определяемый двумя числами R , как определено выше, также конкретно раскрыт. Подразумевается, что использование термина "необязательно" в отношении любого элемента пункта формулы изобретения означает, что рассматриваемый элемент требуется или альтернативно не требуется. Подразумевается, что обе альтернативы входят в объем данного пункта формулы изобретения. Должно быть понятно, что использование более широких терминов, таких как содержит, включает, имеющий и т.д. обосновывает более узкие термины, такие как состоящий из, по существу состоящий из, по существу содержащий и т.д.

Таким образом, объем защиты не ограничивается описанием, приведенным выше, а ограничивается только формулой изобретения, которая приведена ниже, причем этот объем включает все эквиваленты объекта формулы изобретения. Каждый пункт формулы изобретения включен в описание в качестве варианта осуществления настоящего изобретения. Таким образом, формула изобретения представляет собой дополнительное описание, и она дополняет варианты осуществления настоящего изобретения. Обсуждение источника литературы не является допущением того, что он является уровнем техники настоящего изобретения, особенно любого источника литературы, который может иметь дату публикации после даты установления приоритета настоящей заявки. Содержание всех патентов, патентных заявок и публикаций, цитированных в настоящем описании, приведено в настоящем описании в качестве ссылки в той степени, в которой они обеспечивают иллюстративные, методические или другие детали, дополняющие детали, указанные в настоящем описании.

Дополнительное описание

Конкретные варианты осуществления, описанные выше, являются только иллюстративными, поскольку настоящее изобретение может быть модифицировано и применяться на практике отличающимся, но эквивалентным способом, известным специалистам в данной области, с учетом идей, описанных в настоящем описании. Более того, не предусматривается ограничений деталей конструкции или модели, представленных в настоящем описании, отличных от того, что описано в формуле изобретения ниже. Таким образом, очевидно, что конкретные иллюстративные варианты осуществления, описанные выше, могут быть изменены или модифицированы, и все такие варианты считаются входящими в объем и сущность настоящего изобретения. Также в объем настоящего изобретения входят альтернативные варианты осуществления, которые являются результатом комбинирования, объединения и/или исключения признаков варианта(ов) осуществления. В то время как композиции и процессы описаны в более широких терминах как "имеющие", "содержащие", "вмещающие" или "включающие" различные компоненты или стадии, композиции и способы также могут "по существу состоять из" или "состоять из" различных компонентов и стадий. Использование термина "необязательно" в отношении любого элемента пункта формулы изобретения, означает, что элемент требуется, или альтернативно что элемент не требуется, причем обе альтернативы входят в объем пункта формулы изобретения.

Числа и диапазоны, описанные выше, могут варьироваться на некоторую величину. Когда раскрыт числовой диапазон с более низкой границей и более верхней границей, конкретно раскрыто любое число и любой включенный диапазон, входящие в этот диапазон. В частности, подразумевается, что каждый диапазон величин (в форме "от приблизительно a до приблизительно b ," или, эквивалентно, "приблизительно от a до b " или, эквивалентно, "приблизительно a - b "), раскрытый в настоящем описании, указывает каждое число и диапазон, охватываемые более широким диапазоном величин. Также термины в формуле изобретения имеют их прямое обычное значение, если заявителем прямо и явно не определено иное. Более того, форма единственного числа, используемая в формуле изобретения, определяется в настоящем описании как означающая один или несколько элементов, к которому она относится. Если существует какое-либо противоречие в использовании слова или термина в настоящем описании и в

одном или нескольких патентных или других документах, следует использовать определения, которые соответствуют описанию.

Варианты осуществления, описанные в настоящем описании, включают:

А: Способ производства сингаза, включающий: (а) реакцию посредством реакции каталитического неполного окисления (СРО) смеси реагентов для СРО в реакторе СРО с получением выходящего потока из реактора СРО; где смесь реагентов для СРО содержит углеводороды, кислород и необязательно воду; где реактор СРО содержит катализатор СРО; где выходящий поток из реактора СРО содержит водород (H_2), монооксид углерода (СО), диоксид углерода (CO_2), воду и непрореагировавшие углеводороды, где выходящий поток из реактора СРО характеризуется молярным соотношением водорода и монооксида углерода (H_2/CO) выходящего потока из реактора СРО, и где выходящий поток из реактора СРО характеризуется соотношением М выходящего потока из реактора СРО, где соотношение М представляет собой молярное соотношение, определяемое как $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$; (b) подачу по меньшей мере части выходящего потока из реактора СРО в реактор водяной конверсии газа (WGS) с получением обогащенного водородом выходящего потока из реактора, где часть монооксида углерода выходящего потока из реактора СРО реагирует с водой посредством реакции WGS с образованием водорода и диоксида углерода, где обогащенный водородом выходящий поток из реактора характеризуется молярным соотношением H_2/CO обогащенного водородом выходящего потока из реактора, где обогащенный водородом выходящий поток из реактора характеризуется соотношением М обогащенного водородом выходящего потока из реактора, и где молярное соотношение H_2/CO обогащенного водородом выходящего потока из реактора превышает молярное соотношение H_2/CO выходящего потока из реактора СРО; и (c) удаление части CO_2 из обогащенного водородом выходящего потока из реактора в сепараторе CO_2 с получением сингаза, где сингаз характеризуется соотношением М сингаза, и где соотношение М сингаза превышает соотношение М выходящего потока из реактора СРО, и где соотношение М сингаза превышает соотношение М обогащенного водородом выходящего потока из реактора.

В: Способ производства метанола, включающий: (а) реакцию посредством реакции каталитического неполного окисления (СРО) смеси реагентов для СРО в реакторе СРО с получением выходящего потока из реактора СРО; где смесь реагентов для СРО включает углеводороды, кислород и необязательно воду; где реактор СРО содержит катализатор СРО; где выходящий поток из реактора СРО включает водород (H_2), монооксид углерода (СО), диоксид углерода (CO_2), воду и непрореагировавшие углеводороды, где выходящий поток из реактора СРО характеризуется молярным соотношением водорода и монооксида углерода (H_2/CO) выходящего потока из реактора СРО, и где выходящий поток из реактора СРО характеризуется соотношением М выходящего потока из реактора СРО, где соотношение М представляет собой молярное соотношение, определяемое как $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$; (b) нагрев воды при охлаждении выходящего потока из реактора СРО посредством теплообмена в теплообменнике с образованием пара и охлажденного выходящего потока из реактора СРО; (c) подачу по меньшей мере части охлажденного выходящего потока из реактора СРО в реактор конверсии водяного газа (WGS) с образованием обогащенного водородом выходящего потока из реактора, где часть монооксида углерода охлажденного выходящего потока из реактора СРО реагирует с водой посредством реакции WGS с образованием водорода и диоксида углерода, где обогащенный водородом выходящий поток из реактора характеризуется молярным соотношением H_2/CO обогащенного водородом выходящего потока из реактора, где обогащенный водородом выходящий поток из реактора характеризуется соотношением М обогащенного водородом выходящего потока из реактора, и где молярное соотношение H_2/CO обогащенного водородом выходящего потока из реактора превышает молярное соотношение H_2/CO выходящего потока из реактора СРО и/или охлажденного выходящего потока из реактора СРО; (d) удаление части CO_2 из обогащенного водородом выходящего потока из реактора в сепараторе CO_2 с получением сингаза, где сингаз характеризуется соотношением М сингаза, и где соотношение М сингаза превышает соотношение М выходящего потока из реактора СРО, и где соотношение М сингаза превышает соотношение М обогащенного водородом выходящего потока из реактора; (e) приведение в действие парового компрессора посредством по меньшей мере части пара; (f) сжатие по меньшей мере части сингаза в паровом компрессоре с получением сжатого сингаза; (g) подачу по меньшей мере части сжатого сингаза в контур синтеза метанола с получением неочищенного потока метанола и потока продувочного газа; где поток неочищенного метанола включает метанол и воду; и где поток продувочного газа включает водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды; и (h) необязательно получение дополнительно пара посредством сжигания углеводородов, где дополнительный пар далее используется для приведения в действие парового компрессора.

С: Система, содержащая: (а) реактор каталитического неполного окисления (СРО), действующий путем продуцирования посредством реакции СРО выходящего потока из реактора СРО, включающего водород (H_2), монооксид углерода (СО), диоксид углерода (CO_2), воду и непрореагировавшие углеводороды из смеси реагентов для СРО, включающей углеводороды, кислород и необязательно воду; где выходящий поток из реактора СРО характеризуется молярным соотношением монооксида углерода (H_2/CO) и соотношением М, определяемым как $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$; (b) реактор конверсии водяного газа

(WGS), предназначенный для продуцирования посредством реакции WGS обогащенного водородом выходящего потока из реактора из по меньшей мере части выходящего потока из реактора СРО, где обогащенный водородом выходящий поток из реактора характеризуется молярным соотношением H_2/CO , превышающим молярное соотношение H_2/CO выходящего потока из реактора СРО; и (с) сепаратор CO_2 , действующий путем удаления части CO_2 из обогащенного водородом выходящего потока из реактора с образованием сингаза, где сингаз характеризуется соотношением М, которое превышает соотношение М выходящего потока из реактора СРО и превышает соотношение М обогащенного водородом выходящего потока из реактора.

Каждый из вариантов осуществления А, В и С может иметь один или несколько из следующих дополнительных элементов: элемент 1: где углеводороды включают метан, природный газ, газоконденсатные жидкости, попутный газ, газ газовой шапки, обогащенный газ, парафиновые углеводороды, сланцевый газ, сланцевые жидкости, отходящий газ крекинга с псевдоожиженным катализатором (FCC), технологический газ переработки нефти, дымовые газы или их комбинации. Элемент 2: где углеводороды дополнительно включают одно или несколько серосодержащих соединений и где по меньшей мере часть серосодержащих соединений удаляется из углеводородов перед подачей углеводородов в реактор СРО. Элемент 3: где реактор СРО характеризуется меньшей мере одним эксплуатационным параметром СРО, выбранным из группы, состоящей из входной температуры СРО от приблизительно 200°C до приблизительно 550°C; выходной температуры СРО от приблизительно 600°C до приблизительно 1400°C; давлением СРО от приблизительно 1 бар и.д. до приблизительно 90 бар и.д.; временем контакта при СРО от приблизительно 0,001 миллисекунды (мс) до приблизительно 5 секунд (с); молярным соотношением углерода и кислорода (C/O) в смеси реагентов для СРО от приблизительно 1,5:1 до приблизительно 2,5:1, где молярное соотношение C/O относится к общему количеству моль углерода (C) углеводородов в смеси реагентов, деленному на общее количество моль кислорода (O_2) в смеси реагентов; молярным соотношением пара к углероду (S/C) в смеси реагентов для СРО от приблизительно 0 до приблизительно 2:1, где молярное соотношение S/C относится к общему количеству моль воды (H_2O) в смеси реагентов, деленному на общее количество моль углерода (C) в углеводородах смеси реагентов; и их комбинациями. Элемент 4: где соотношение М сингаза превышает или равно приблизительно 1,7. Элемент 5: где менее чем приблизительно 50 мол.% CO_2 в обогащенном водородом выходящем потоке из реактора удаляется в сепараторе CO_2 с образованием сингаза. Элемент 6: дополнительно включающий охлаждение выходящего потока из реактора СРО. Элемент 7: дополнительно включающий охлаждение выходящего потока из реактора СРО и нагрев углеводородов посредством: (i) теплообмена между выходящим потоком из реактора СРО и жидким теплоносителем в первом теплообменнике с получением первого охлажденного выходящего потока из реактора СРО; (ii) нагрева углеводородов при дальнейшем охлаждении первого охлажденного выходящего потока из реактора СРО посредством теплообмена между ними во втором теплообменнике с получением нагретых углеводородов и второго охлажденного выходящего потока из реактора СРО, где нагретые углеводороды включают одно или несколько серосодержащих соединений и где по меньшей мере часть серосодержащих соединений удаляется из нагретых углеводородов с образованием десульфурованных углеводородов; и (iii) необязательно нагрева углеводородов перед (ii) посредством электрического нагревателя. Элемент 8: дополнительно включающий охлаждение десульфурованных углеводородов. Элемент 9: где охлаждение десульфурованных углеводородов включает нагрев воды при охлаждении десульфурованных углеводородов посредством теплообмена в третьем теплообменнике с образованием пара и охлажденных десульфурованных углеводородов, где по меньшей мере часть охлажденных десульфурованных углеводородов и необязательно по меньшей мере часть пара подаются в реактор СРО на стадии (а). Элемент 10: дополнительно включающий нагрев воды при охлаждении второго охлажденного выходящего потока из реактора СРО посредством теплообмена в третьем теплообменнике с получением третьего охлажденного выходящего потока из реактора СРО, где по меньшей мере часть третьего охлажденного выходящего потока из реактора СРО подается в реактор WGS на стадии (b). Элемент 11: где по меньшей мере часть пара, продуцированного в первом теплообменнике и/или третьем теплообменнике, необязательно используется для приведения в действие парового компрессора. Элемент 12: где по меньшей мере часть сингаза подается в паровой компрессор с образованием сжатого сингаза, и, кроме того, включающий (i) подачу по меньшей мере части сжатого сингаза в контур синтеза метанола с образованием потока неочищенного метанола и потока продувочного газа; где поток неочищенного метанола включает метанол и воду; и где поток продувочного газа включает водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды. Элемент 13: дополнительно включающий: подачу по меньшей мере части потока продувочного газа в элемент отделения водорода с образованием потока водорода и потока остаточного газа; рециклирование по меньшей мере части потока остаточного газа в реактор СРО и/или использование по меньшей мере части потока остаточного газа в качестве топлива; и рециклирование по меньшей мере части потока водорода в контур синтеза метанола и/или рециклирование по меньшей мере части потока водорода в реактор СРО. Элемент 14: где контур синтеза метанола включает реактор синтеза метанола, который характеризуется объемом реактора синтеза метанола, который снижен по сравнению с объемом реактора метанола,

используемого для в остальном сходного процесса, в котором продуцируется метанол из сингаза, полученного посредством реактора парового риформинга метана (SMR) без реактора СРО. Элемент 15: не включающий реактор парового риформинга метана (SMR). Элемент 16: где углеводороды, сжигаемые на стадии (h), составляют менее чем приблизительно 10 мас.% от всех углеводородов в расчете на общую массу всех углеводородов, и где все углеводороды определяются суммой углеводородов, поданных в реактор СРО на стадии (a), и углеводородов, сожженных на стадии (h). Элемент 17: где реактор СРО характеризуется молярным соотношением пара и углерода (S/C) в смеси реагентов СРО от приблизительно 0,05:1 до приблизительно 1:1, где молярное соотношение S/C относится к общему количеству моль воды (H₂O) в смеси реагентов, деленному на общее количество моль углерода (C) углеводородов в смеси реагентов; и где сингаз и/или сжатый сингаз характеризуется молярным соотношением H₂/CO, превышающим или равным приблизительно 1,8. Элемент 18: где соотношение M сингаза и/или сжатого сингаза превышает или равно приблизительно 2,0. Элемент 19: дополнительно включающий контур синтеза метанола, действующий путем продуцирования потока неочищенного метанола и потока продувочного газа; где поток неочищенного метанола включает метанол и воду; и где поток продувочного газа включает водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды. Элемент 20: дополнительно включающий теплообменник, действующий путем переноса тепла из выходящего потока из реактора СРО для нагрева смеси реагентов для СРО, и/или теплообменник действующий путем переноса тепла с выходящего потока из реактора СРО для генерирования пара.

В то время как предпочтительные варианты осуществления изобретения показаны и описаны, их модификации могут быть осуществлены специалистом в данной области без отклонения от идей настоящего изобретения. Варианты осуществления, описанные в настоящем описании, являются только иллюстративными и не предназначены для ограничения. Многие изменения и модификации изобретения, описанные в настоящем описании, являются возможными и входят в объем изобретения.

Многочисленные другие модификации, эквиваленты и альтернативы станут понятными специалистам в данной области после полного изучения приведенного выше описания. Предполагается, что приведенную ниже формулу изобретения следует интерпретировать как охватывающую все такие модификации, эквиваленты и альтернативы, когда это применимо. Таким образом, объем защиты не ограничивается описанием, приведенным выше, а ограничивается только формулой изобретения, которая следует далее, причем этот объем включает все эквиваленты объекта формулы изобретения. Каждый пункт формулы изобретения включен в описание в качестве варианта осуществления настоящего изобретения. Таким образом, формула изобретения является дальнейшим описанием и дополнением подробного описания настоящего изобретения. Содержание всех патентов, патентных заявок и публикаций, цитированных в настоящем описании, включено в настоящее описание в качестве ссылок.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ производства сингаза, включающий:

(a) реакцию посредством реакции каталитического неполного окисления (СРО), смеси реагентов СРО в реакторе СРО с образованием выходящего потока из реактора СРО; где смесь реагентов для СРО включает углеводороды, кислород и воду; где реактор СРО содержит катализатор СРО; где выходящий поток из реактора СРО включает водород (H₂), монооксид углерода (CO), диоксид углерода (CO₂), воду и непрореагировавшие углеводороды, где выходящий поток из реактора СРО характеризуется молярным соотношением водорода и монооксида углерода (H₂/CO) выходящего потока из реактора СРО, и где выходящий поток из реактора СРО характеризуется соотношением M выходящего потока из реактора СРО, где соотношение M представляет собой молярное соотношение, определяемое как (H₂-CO₂)/(CO+CO₂);

(b) подачу по меньшей мере части выходящего потока из реактора СРО в реактор конверсии водяного газа (WGS) с получением обогащенного водородом выходящего потока из реактора, где часть монооксида углерода выходящего потока из реактора СРО реагирует с водой посредством реакции WGS с образованием водорода и диоксида углерода, где обогащенный водородом выходящий поток из реактора характеризуется молярным соотношением H₂/CO обогащенного водородом выходящего потока из реактора, где обогащенный водородом выходящий поток из реактора характеризуется соотношением M обогащенного водородом выходящего потока из реактора, и где молярное соотношение H₂/CO обогащенного водородом выходящего потока из реактора превышает молярное соотношение H₂/CO выходящего потока из реактора СРО; и

(c) удаление части CO₂ из обогащенного водородом выходящего потока из реактора в сепараторе CO₂ с получением сингаза, где сингаз характеризуется соотношением M сингаза, и где соотношение M сингаза превышает соотношение M выходящего потока из реактора СРО, и где соотношение M сингаза превышает соотношение M обогащенного водородом выходящего потока из реактора;

где способ дополнительно включает охлаждение выходящего потока из реактора СРО и нагрев углеводородов посредством: (i) теплообмена между выходящим потоком из реактора СРО и жидким теплоносителем в первом теплообменнике с образованием первого охлажденного выходящего потока

из реактора СРО; (ii) нагрева углеводородов при дальнейшем охлаждении первого охлажденного выходящего потока из реактора СРО посредством теплообмена между ними во втором теплообменнике с образованием нагретых углеводородов и второго охлажденного выходящего потока из реактора СРО; и (iii) нагрева углеводородов перед (ii) посредством электрического нагревателя, где нагретые углеводороды включают одно или несколько серосодержащих соединений и где по меньшей мере часть серосодержащих соединений удаляется из нагретых углеводородов с образованием десульфурированных углеводородов;

причём способ дополнительно включает нагрев воды при охлаждении второго охлажденного выходящего потока из реактора СРО посредством теплообмена в третьем теплообменнике с получением третьего охлажденного выходящего потока из реактора СРО, где по меньшей мере часть третьего охлажденного выходящего потока из реактора СРО подается в реактор WGS на стадии (b), и где по меньшей мере часть пара, продуцированного в первом теплообменнике и/или третьем теплообменнике, используется для приведения в действие парового компрессора.

2. Способ по п.1, где углеводороды включают метан, природный газ, газоконденсатные жидкости, попутный газ, газ газовой шапки, обогащенный газ, парафиновые углеводороды, сланцевый газ, сланцевые жидкости, отходящий газ крекинга с псевдоожиженным катализатором (FCC), технологический газ переработки нефти, отходящий газ переработки нефти, дымовые газы, топливный газ из коллектора топливного газа или их комбинации.

3. Способ по п.1 или п.2, где углеводороды дополнительно включают одно или несколько серосодержащих соединений, и где по меньшей мере часть серосодержащих соединений удаляется из углеводородов перед подачей углеводородов в реактор СРО.

4. Способ по любому из пп.1-3, где реактор СРО характеризуется по меньшей мере одним эксплуатационным параметром СРО, выбранным из группы, состоящей из входной температуры СРО от приблизительно 200°C до приблизительно 550°C; выходной температуры СРО от приблизительно 600°C до приблизительно 1400°C; давлением СРО от приблизительно 1 бар и.д. до приблизительно 90 бар и.д.; временем контакта при СРО от приблизительно 0,001 миллисекунды (мс) до приблизительно 5 секунд (с); молярным соотношением углерода и кислорода (C/O) в смеси реагентов для СРО от приблизительно 1:1 до приблизительно 5:1, где молярное соотношение C/O относится к общему количеству моль углерода (C) углеводородов в смеси реагентов, деленному на общее количество моль кислорода (O₂) в смеси реагентов; молярным соотношением пара к углероду (S/C) в смеси реагентов для СРО от приблизительно 0 до приблизительно 3:1, где молярное соотношение S/C относится к общему количеству моль воды (H₂O) в смеси реагентов, деленному на общее количество моль углерода (C) в углеводородах смеси реагентов; и их комбинациями.

5. Способ по любому из пп.1-4, где соотношение M сингаза превышает или равно приблизительно 1,7 и/или где менее чем приблизительно 50 мол.% CO₂ в обогащенном водородом выходящем потоке из реактора удаляется в сепараторе CO₂ с образованием сингаза.

6. Способ по любому одному из пп.1-5, дополнительно включающий охлаждение десульфурированных углеводородов, где охлаждение десульфурированных углеводородов необязательно включает нагрев воды при охлаждении десульфурированных углеводородов посредством теплообмена в третьем теплообменнике с образованием пара и охлажденных десульфурированных углеводородов, где по меньшей мере часть охлажденных десульфурированных углеводородов и необязательно по меньшей мере часть пара подаются в реактор СРО на стадии (a).

7. Способ по любому одному из пп.1-5, где по меньшей мере часть сингаза подается в компрессор с образованием сжатого сингаза и дополнительно включающий (i) подачу по меньшей мере части сжатого сингаза в контур синтеза метанола с образованием неочищенного потока метанола и потока продувочного газа; где поток неочищенного метанола включает метанол и воду; и где поток продувочного газа включает водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды.

8. Способ по п.7, дополнительно включающий:

подачу по меньшей мере части потока продувочного газа в элемент отделения водорода с образованием потока водорода и остаточного газового потока;

рециклирование по меньшей мере части остаточного газового потока в реактор СРО и/или использование по меньшей мере части остаточного газового потока в качестве топлива; и

рециклирование по меньшей мере части потока водорода в контур синтеза метанола и/или рециклирование по меньшей мере части потока водорода в реактор СРО.

9. Способ по любому из пп.1-8, не включающий реактор парового риформинга метана (SMR).

10. Способ производства метанола, включающий:

(a) реакцию посредством реакции каталитического неполного окисления (СРО) смеси реагентов для СРО в реакторе СРО с получением выходящего потока из реактора СРО; где смесь реагентов для СРО включает углеводороды, кислород и воду; где реактор СРО содержит катализатор СРО; где выходящий поток из реактора СРО включает водород (H₂), монооксид углерода (CO), диоксид углерода (CO₂), воду и непрореагировавшие углеводороды, где выходящий поток из реактора СРО характеризуется молярным соотношением водорода и монооксида углерода (H₂/CO) выходящего потока из реактора СРО, и где вы-

ходящий поток из реактора СРО характеризуется соотношением M выходящего потока из реактора СРО, где соотношение M представляет собой молярное соотношение, определяемое как $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$;

(b) нагрев воды при охлаждении выходящего потока из реактора СРО посредством теплообмена в теплообменнике с получением пара и охлажденного выходящего потока из реактора СРО;

(c) подачу по меньшей мере части охлажденного выходящего потока из реактора СРО в реактор конверсии водяного газа (WGS) с получением обогащенного водородом выходящего потока из реактора, где часть монооксида углерода в охлажденном выходящем потоке из реактора СРО реагирует с водой посредством реакции WGS с образованием водорода и диоксида углерода, где обогащенный водородом выходящий поток из реактора характеризуется молярным соотношением H_2/CO обогащенного водородом выходящего потока из реактора, где обогащенный водородом выходящий поток из реактора характеризуется соотношением M обогащенного водородом выходящего потока из реактора, и где молярное соотношение H_2/CO обогащенного водородом выходящего потока из реактора превышает молярное соотношение H_2/CO выходящего потока из реактора СРО и/или охлажденного выходящего потока из реактора СРО;

(d) удаление части CO_2 из обогащенного водородом выходящего потока из реактора в сепараторе CO_2 с образованием сингаза, где сингаз характеризуется соотношением M сингаза и где соотношение M сингаза превышает соотношение M выходящего потока из реактора СРО, и где соотношение M сингаза превышает соотношение M обогащенного водородом выходящего потока из реактора;

(e) приведение в действие парового компрессора посредством по меньшей мере части пара;

(f) сжатие по меньшей мере части сингаза в паровом компрессоре с образованием сжатого сингаза;

(g) подачу по меньшей мере части сжатого сингаза в контур синтеза метанола с образованием потока неочищенного метанола и потока продувочного газа; где поток неочищенного метанола включает метанол и воду; и где поток продувочного газа включает водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды; и

(h) генерирование дополнительного пара путем сжигания углеводородов, где дополнительный пар далее используется для приведения в действие парового компрессора.

11. Способ по п.10, где углеводороды, сжигаемые на стадии (h), составляют менее чем приблизительно 10 мас.% от всех углеводородов в расчете на общую массу всех углеводородов, и где все углеводороды определяются суммой углеводородов, подаваемых в реактор СРО на стадии (a), и углеводородов, сжигаемых на стадии (n).

12. Способ по любому из пп.10-11, где реактор СРО характеризуется молярным соотношением пара и углерода (S/C) в смеси реагентов СРО от приблизительно 0,05:1 до приблизительно 1:1, где молярное соотношение S/C относится к общему количеству моль воды (H_2O) в смеси реагентов, деленному на общее количество моль углерода (C) углеводородов в смеси реагентов; и где сингаз и/или сжатый сингаз характеризуется молярным соотношением H_2/CO , превышающим или равным приблизительно 1,8.

13. Способ по любому из пп.10-12, где соотношение M сингаза и/или сжатого сингаза превышает или равно приблизительно 2,0.

14. Система для получения сингаза, содержащая:

(a) реактор каталитического неполного окисления (СРО), действующий путем продуцирования посредством реакции СРО выходящего потока из реактора СРО, включающего водород (H_2), монооксид углерода (CO), диоксид углерода (CO_2), воду и непрореагировавшие углеводороды из смеси реагентов СРО, включающей углеводороды, кислород и воду; где выходящий поток из реактора СРО характеризуется молярным соотношением водорода и монооксида углерода (H_2/CO) и соотношением M , определяемым как $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$;

(b) реактор конверсии водяного газа (WGS), предназначенный для продуцирования посредством реакции WGS обогащенного водородом выходящего потока из реактора из по меньшей мере части выходящего потока из реактора СРО, где обогащенный водородом выходящий поток из реактора характеризуется молярным соотношением H_2/CO , превышающим молярное соотношение H_2/CO выходящего потока из реактора СРО; и

(c) сепаратор CO_2 , действующий путем удаления части CO_2 из обогащенного водородом выходящего потока из реактора с образованием сингаза, где сингаз характеризуется соотношением M , которое превышает соотношение M выходящего потока из реактора СРО и превышает соотношение M обогащенного водородом выходящего потока из реактора;

где система дополнительно содержит теплообменник, действующий путем переноса тепла из выходящего потока из реактора СРО для нагрева смеси реагентов для СРО, и/или теплообменник, действующий путем переноса тепла из выходящего потока из реактора СРО с образованием пара; и

где система дополнительно содержит паровой компрессор.

15. Система по п.14, не включающая реактор парового риформинга метана (SMR).

16. Система по п.14 или п.15, дополнительно включающая контур синтеза метанола, действующий путем продуцирования потока неочищенного метанола и потока продувочного газа; где поток неочищенного метанола включает метанол и воду; и где поток продувочного газа включает водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды.

