

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **048165**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.10.30

(21) Номер заявки
202191944

(22) Дата подачи заявки
2020.02.26

(51) Int. Cl. **C07C 7/00** (2006.01)
C07C 7/11 (2006.01)
C01B 3/38 (2006.01)
C10G 11/00 (2006.01)

(54) **ИНТЕГРИРОВАННЫЙ СПОСОБ НЕПРЯМОГО ПЕРЕНОСА ТЕПЛА ДЛЯ
ОДНОВРЕМЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА И ОЛЕФИНОВ**

(31) **62/810,629**

(32) **2019.02.26**

(33) **US**

(43) **2021.11.11**

(86) **PCT/US2020/019935**

(87) **WO 2020/176646 2020.09.03**

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

(72) Изобретатель:
**Чинта Сивадинаярана (US), Аль-
Гамди Миассер (SA), Пант Атул,
Нарайанасвами Равичандер (IN)**

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

(56) **US-A1-20070000176**
WO-A1-2018234971
US-A1-20070144940
US-A1-20120028794
WO-A1-2018170263

(57) Способ получения синтез-газа и олефинов, включающий подачу смеси реагентов для частичного каталитического окисления (CPO), содержащей кислород, первые углеводороды и необязательно пар, в зону реакции CPO, содержащую катализатор CPO, таким образом, что по меньшей мере часть смеси реагентов для CPO реагирует посредством экзотермической реакции CPO с образованием синтез-газа, содержащего водород (H₂), монооксид углерода (CO), диоксид углерода (CO₂), воду и непрореагировавшие первые углеводороды, причем синтез-газ отличается молярным отношением M, определяемым как (H₂-CO₂)/(CO+CO₂); подачу подаваемой смеси для зоны крекинга, содержащего вторые углеводороды, в зону крекинга таким образом, что по меньшей мере часть вторых углеводородов подвергается эндотермической реакции крекинга с образованием потока продуктов зоны крекинга, содержащего олефины, водород и непрореагировавшие вторые углеводороды; и охлаждение зоны реакции CPO за счет нагревания зоны крекинга при охлаждении зоны реакции CPO посредством теплопередачи между зоной реакции CPO и зоной крекинга.

048165
B1

048165
B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее раскрытие относится к способам получения метанола, более конкретно к способам получения метанола из синтез-газа, полученного путем частичного каталитического окисления (CPO) углеводородов, таких как метан, в сочетании с крекингом таким образом, что по меньшей мере часть тепла, необходимого для крекинга, обеспечивается за счет CPO.

Предшествующий уровень техники

Синтетический газ (синтез-газ) 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). Синтез-газ обычно используют как промежуточный продукт при получении метанола и аммиака, а также промежуточный продукт при создании синтетической нефти для использования в качестве смазочного материала или топлива. Синтез-газ обычно получают путем парового риформинга природного газа (парового риформинга метана или SMR), хотя для получения синтез-газа можно использовать другие источники углеводородов, такие как отходящие газы нефтепереработки, подаваемая смесь нефти, тяжелые углеводороды, уголь, биомасса и так далее. SMR представляет собой эндотермический способ и требует значительных затрат энергии для прохождения реакции. С помощью обычных эндотермических технологий, таких как SMR, получают синтез-газ с содержанием водорода больше, чем требуется для синтеза метанола. Как правило, при SMR получают синтез-газ с M-отношением в диапазоне от 2,6 до 2,98, причем M-отношение представляет собой молярное отношение, определяемое как $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$.

В процессе автотермического риформинга (ATR) часть природного газа сжигают в качестве топлива, чтобы запустить конверсию природного газа в синтез-газ, что приводит к относительно низким концентрациям водорода и высоким концентрациям CO_2 . На обычных заводах по производству метанола используют технологию комбинированного риформинга (CR), в которой SMR сочетают с автотермическим риформингом (ATR) для уменьшения количества водорода, присутствующего в синтез-газе. При ATR получают синтез-газ с содержанием водорода ниже, чем требуется для синтеза метанола. Как правило, при ATR получают синтез-газ с M-отношением в диапазоне от 1,7 до 1,84. В технологии CR объемную скорость потока подаваемой смеси природного газа в SMR и ATR можно регулировать для достижения общего M-отношения синтез-газа от 2,0 до 2,06. Кроме того, в синтез-газе CR содержание водорода больше, чем требуется для синтеза метанола. Кроме того, SMR представляет собой сильно эндотермический процесс, а эндотермичность технологии SMR требует сжигания топлива для запуска синтеза синтез-газа. Следовательно, технология SMR снижает энергоэффективность процесса синтеза метанола.

Синтез-газ также можно (некоммерчески) получать путем частичного каталитического окисления (CPO или CPOx) природного газа. В способах CPO используют частичное окисление подаваемой смеси углеводородов в синтез-газ, содержащий CO и H_2 . Процесс CPO является экзотермическим, что устраняет необходимость во внешней подаче тепла. Однако состав полученного синтез-газа не подходит для синтеза метанола, например, из-за пониженного содержания водорода. Кроме того, поддержание нужной активности и производимости катализатора может быть сложной задачей в процессе CPO из-за повышенных или неконтролируемых температур CPO, ведущих к дезактивации катализатора. Реакция CPO является экзотермической и может приводить к большому повышению температуры в слое катализатора CPO, что, в свою очередь, может приводить к дезактивации катализатора. Таким образом, существует насущная потребность в развитии получения синтез-газа с помощью способов CPO, посредством которых регулируют температуру реакции, а также получают синтез-газ, подходящий для способа получения метанола.

Краткое описание чертежей

Для подробного описания предпочтительных вариантов осуществления раскрытых способов далее будет сделана ссылка на прилагаемые чертежи, на которых:

- на фиг. 1 представлена схема системы для процесса получения метанола;
- на фиг. 2A-2C представлены схемы расположения зоны реакции CPO и зоны крекинга согласно вариантам осуществления этого раскрытия; а
- на фиг. 3 представлена схема разделительной установки согласно вариантам осуществления этого раскрытия.

Подробное описание изобретения

В настоящем документе раскрыты способы получения синтез-газа и олефинов, включающие: (a) подачу в зону реакции CPO смеси реагентов частичного каталитического окисления (CPO); причем смесь реагентов CPO содержит кислород, первые углеводороды и необязательно водяной пар; причем по меньшей мере часть смеси реагентов CPO реагирует посредством экзотермической реакции CPO в зоне реакции CPO с образованием синтез-газа; причем зона реакции CPO содержит катализатор CPO; причем синтез-газ содержит водород (H_2), монооксид углерода (CO), диоксид углерода (CO_2), воду и непрореагировавшие первые углеводороды, и при этом синтез-газ отличается M-отношением синтез-газа, причем M-отношение представляет собой молярное отношение, определяемое как $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$; (b) подачу подаваемой смеси в зону крекинга, причем подаваемая смесь в зону крекинга содержит вторые углеводороды; причем по меньшей мере часть вторых углеводородов подвергается эндотермической реакции

крекинга в зоне крекинга с образованием потока продуктов зоны крекинга; причем первые углеводороды и вторые углеводороды являются одинаковыми или разными; причем поток продуктов зоны крекинга содержит олефины, H_2 и непрореагировавшие вторые углеводороды; и (с) охлаждение зоны реакции СРО; причем охлаждение зоны реакции СРО включает нагревание зоны крекинга при охлаждении зоны реакции СРО путем теплопередачи (например, непрямо́й теплопередачи) между зоной реакции СРО и зоной крекинга.

В некоторых вариантах осуществления способ может дополнительно включать: (1) разделение по меньшей мере части потока продуктов зоны крекинга на поток водорода и поток углеводородов, причем поток углеводородов содержит олефины и непрореагировавшие углеводороды; (2) необязательное введение в контакт по меньшей мере части потока водорода по меньшей мере с частью синтез-газа с образованием обогащенного водородом синтез-газа, причем обогащенный водородом синтез-газ отличается М-отношением больше М-отношения синтез-газа, и при этом М-отношение обогащенного водородом синтез-газа равно или более приблизительно 1,7; (3) необязательное введение в реактор метанола по меньшей мере части синтез-газа и/или по меньшей мере части обогащенного водородом синтез-газа с образованием метанола; (4) необязательное разделение по меньшей мере части потока углеводородов на поток олефинов и поток непрореагировавших углеводородов, причем поток олефинов содержит по меньшей мере часть олефинов в потоке углеводородов, и при этом поток непрореагировавших углеводородов содержит по меньшей мере часть непрореагировавших углеводородов в потоке углеводородов; и (5) необязательную повторную подачу по меньшей мере части потока углеводородов и/или по меньшей мере части потока непрореагировавших углеводородов в зону крекинга на этапе (b) и/или в зону реакции СРО на этапе (a). Первые углеводороды и/или вторые углеводороды могут содержать метан, этан, пропан, бутаны, нефть, природный газ, жидкости природного газа, попутный газ, устьевой газ, обогащенный газ, парафины, сланцевый газ, сланцевые жидкости, отходящий газ флюид-каталитического крекинга (FCC), технологические газы нефтепереработки, дымовые газы, топливный газ из коллектора топливного газа или их комбинации. В вариантах осуществления вторые углеводороды содержат C_2H_6 , пропан, бутан, нефть, необязательно CH_4 или их комбинации; а олефины содержат этилен.

Для регулирования молярных отношений H_2/CO синтез-газа до значений более приблизительно 1,7-1,9 способы, раскрытые в данном документе, иллюстрируют способы увеличения молярного отношения H_2/CO и/или уменьшения концентрации углеводородов в синтез-газе (например, уменьшения проскока метана). В одном варианте осуществления поток водорода, который имеет богатое водородом содержание можно смешать с выходящим потоком из зоны реакции СРО в любых подходящих пропорциях, обеспечивая обогащенный водородом синтез-газ, имеющий молярное отношение H_2/CO более приблизительно 1,7, 1,8, 1,9 или 2,0. Неконтролируемых температур в зоне реакции СРО можно избежать путем использования тепла в результате экзотермической реакции СРО в зоне реакции СРО для обеспечения тепла для эндотермического крекинга подаваемой смеси для зоны крекинга в зоне крекинга.

За исключением рабочих примеров или тех мест, где указано иное, все числа или выражения, относящиеся к количествам ингредиентов, условиям реакций и тому подобное, используемые в описании и формуле изобретения, следует понимать, как модифицированные во всех случаях посредством термина "приблизительно". В настоящем документе раскрыты разнообразные числовые интервалы. Поскольку эти интервалы являются непрерывными, они включают каждое значение между минимальным и максимальным значениями. Предельные значения всех интервалов, в которых приведены одинаковые характеристика или компонент являются независимо комбинируемыми и включающими приведенное предельное значение. Если явным образом не указано иное, различные числовые интервалы, обозначенные в настоящей заявке, являются аппроксимациями. Предельные значения всех интервалов, направленные на одинаковый компонент или свойство, являются включительными для предельного значения и независимо комбинируемыми. Выражение "от более 0 до количества" означает, что названный компонент присутствует в некотором количестве, большем 0, и большем и включающем более высокое названное количество.

Термины единственного числа не обозначают количественное ограничение, а скорее обозначают наличие по меньшей мере одного из упомянутых элементов. В рамках настоящего изобретения формы единственного числа включают в себя ссылки на множественное число.

В рамках настоящего изобретения "их комбинации" включает в себя один или несколько перечисленных элементов, необязательно вместе с аналогичным не перечисленным элементом, например, включает комбинацию одного или нескольких из названных компонентов, необязательно с одним или несколькими другими компонентами, специально не названными, которые по сути выполняют ту же функцию. В рамках настоящего изобретения термин "комбинация" включает комплексы, смеси, сплавы, продукты реакции и тому подобное.

Ссылка в описании на "вариант осуществления", "другой вариант осуществления", "другие варианты осуществления", "некоторые варианты осуществления" и так далее означает, что конкретный элемент (например, признак, структура, свойство и/или характеристика), описанный в связи с вариантом осуществления, включен по меньшей мере в описанный в данном документе вариант осуществления и может присутствовать или не присутствовать в других вариантах осуществления. Кроме того, следует понимать, что описанный элемент (элементы) можно комбинировать любым подходящим способом в различ-

ных вариантах осуществления.

В рамках настоящего изобретения термины "ингибирование" или "уменьшение" или "предотвращение" или "избегание" или любой вариант этих терминов, включают любое поддающееся измерению уменьшение или полное ингибирование для достижения нужного результата.

В рамках настоящего изобретения термин "эффективный" означает адекватный для достижения нужного, ожидаемого или предполагаемого результата.

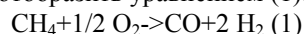
В рамках настоящего изобретения термины "содержащий" (и любая форма от содержащий, например, "содержат" и "содержит"), "имеющий" (и любая форма от имеющий, например, "имеют" и "имеет"), "включающий" (и любая форма от включающий, например, "включают" и "включает") или "закрывающий" (и любая форма от закрывающий, например, "закрывают" и "закрывает") являются включающими или открытыми и не исключают дополнительных, перечисленных элементов или этапов способа.

Если не указано иное, технические и научные термины, используемые в данном документе, имеют то же значение, которое обычно понятно специалисту в данной области. Соединения описаны в данном документе с использованием стандартной номенклатуры. Например, подразумевается, что любое положение, не замещенное какой-либо указанной группой, имеет свою валентность, заполненную указанной связью или атомом водорода. Дефис ("-"), который не находится между двумя буквами или символами, использован для обозначения точки присоединения заместителя. Например, -CF₁₀ присоединен через углерод карбонильной группы. В рамках настоящего изобретения термины "углеводороды C_x" и "C_xs" являются взаимозаменяемыми и относятся к любому углеводороду, имеющему число x атомов углерода (C). Например, термины "углеводороды C₄" и "C₄" оба относятся к любым углеводородам, имеющим ровно 4 атома углерода, таким как н-бутан, изобутан, циклобутан, 1-бутен, 2-бутен, изобутилен, бутадие-н и тому подобное или их комбинациям. В рамках настоящего изобретения термин "углеводороды C_{x+}" относится к любому углеводороду, имеющему не менее x атомов углерода (C). Например, термин "углеводороды C₂₊" относится к любым углеводородам, имеющим 2 или более атомов углерода, таким как этан, этилен, C₃, C₄, C₅ и так далее.

Как показано на фиг. 1, раскрыта система 1000 получения метанола. Система 1000 получения метанола как правило содержит зону 100 реакции частичного каталитического окисления (CPO или CPOx); реактор 200 метанола; сепаратор 300 газа и жидкости; дистилляционную установку 400; первую установку 500 регенерации водорода (H₂); зону 600 крекинга; и разделительную установку, содержащую вторую установку 700 регенерации IT2 и сепаратор 800. Общие ссылочные номера относятся к общим компонентам, присутствующим на одной или нескольких фигурах, а описание конкретного компонента обычно применимо к соответствующим фигурам, на которых присутствует компонент, за исключением, которое в ином случае указано в данном документе.

В одном варианте осуществления способ, раскрытый в данном документе, может включать этап реакции посредством реакции CPO смеси 10 реагентов CPO в зоне 100 реакции CPO с образованием выходящего потока из зоны реакции CPO, содержащего синтез-газ 15; причем смесь 10 реагентов CPO содержит кислород (O₂), углеводороды (например, первые углеводороды) и необязательно водяной пар; причем зона 100 реакции CPO содержит катализатор CPO; и при этом выходящий поток из зоны реакции CPO (например, синтез-газ 15) содержит водород (H₂), монооксид углерода (CO), диоксид углерода (CO₂), воду и непрореагировавшие первые углеводороды, и при этом синтез-газ отличается М-отношением синтез-газа, причем М-отношение представляет собой молярное отношение, определяемое как (H₂-CO₂)/(CO+CO₂). Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия в зависимости от состава смеси 10 реагентов CPO состав полученного выходящего потока из зоны реакции CPO (например, синтез-газа 15), извлекаемого из зоны 100 реакции CPO, может изменяться.

Как правило, реакция CPO основана на частичном сгорании топлива, такого как различные углеводороды, а в случае метана CPO можно отобразить уравнением (1):



Без ограничения теорией, наряду с реакцией CPO, изображенной в уравнении (1), могут происходить побочные реакции; и в таких побочных реакциях может получаться диоксид углерода (CO₂) и вода (H₂O), например, в результате сгорания углеводородов, которое является экзотермической реакцией. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия и без ограничения теорией, в реакции CPO, отображаемой уравнением (1), может получаться синтез-газ, причем молярное отношение водорода к CO (H₂/CO) имеет теоретический стехиометрический предел, равный 2,0. Без ограничения теорией, теоретический стехиометрический предел 2,0 для молярного отношения H₂/CO означает, что в реакции CPO, отображаемой уравнением (1), получается 2 моля H₂ на каждый 1 моль CO, то есть молярное отношение H₂/CO (2 моля H₂/1 моль CO) = 2. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, теоретический стехиометрический предел 2,0 для молярного отношения H₂/CO в реакции CPO практически нельзя достигнуть, потому что реагенты (например, углеводороды O₂), а также продукты (например, H₂, CO) подвергаются побочным реакциям в условиях, используемых для реакции CPO. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия и без ограничения теорией, в присутствии O₂, CO и H₂ могут окисляться до CO₂ и H₂O, соответственно. Относительные количества (например, состав) CO, H₂, CO₂ и H₂O можно дополнительно изменять за счет равно-

весия реакции конверсии водяного газа (WGS), которая будет более подробно обсуждаться в данном документе ниже. Побочные реакции, которые могут происходить в зоне 100 реакции СРО, могут иметь прямое влияние на М-отношение полученного синтез-газа 15, причем М-отношение представляет собой молярное отношение, определяемое как $(\text{H}_2 - \text{CO}_2)/(\text{CO} + \text{CO}_2)$. В отсутствие какой-либо побочной реакции (теоретически) реакция СРО, отображаемая уравнением (1), приводит к синтез-газу с М-отношением 2,0. Однако наличие побочных реакций (практически) снижает H_2 и увеличивает CO_2 , в результате чего получается синтез-газ с М-отношением ниже 2,0.

Кроме того, без ограничения теорией, реакция СРО, показанная в уравнении (1), является экзотермической гетерогенной каталитической реакцией (то есть умеренно экзотермической реакцией), и она происходит в одной реакторной установке, такой как зона 100 реакции СРО (в отличие от более, чем одной реакторной установке, как в обычных способах получения синтез-газа, таких как комбинации парового риформинга метана (сMR) - автотермического риформинга (ATR)). Хотя частичное окисление углеводородов можно проводить в виде гомогенной реакции, в отсутствие катализатора способ гомогенного частичного окисления углеводородов влечет за собой чрезмерные температуры, длительное время пребывания, а также чрезмерное образование кокса, что сильно снижает возможность регулирования реакции частичного окисления, и можно не получить синтез-газ нужного качества в одной зоне реакции. Кроме того, без ограничения теорией, при реакции СРО снижается риск химического отравления, и в связи с этим можно использовать большое множество подаваемой смеси углеводородов, включая некоторое количество подаваемой смеси серосодержащих углеводородов; что в некоторых случаях может увеличить срок службы катализатора и производительность. Напротив, обычные способы ATR имеют более строгие требования к сырью, например, с точки зрения содержания примесей в сырье (например, подаваемую смесь в ATR десульфируют), а также углеводородного состава (например, в ATR в основном используют сырье, богатое CH_4).

В одном варианте осуществления углеводороды (например, первые углеводороды), подходящие для использования в реакции СРО, раскрытой в данном документе, могут включать в себя метан (CH_4), этан, пропан, бутаны, нефть, природный газ, жидкости природного газа, попутный газ, устьевой газ, обогащенный газ, парафины, сланцевый газ, сланцевые жидкости, отходящий газ флюид-каталитического крекинга (FCC), технологические газы нефтепереработки, дымовые газы, топливный газ из коллектора топливного газа и тому подобное или их комбинации. Углеводороды (например, первые углеводороды) могут включать источник любых подходящих углеводородов и могут содержать C_1 - C_6 углеводороды, а также некоторые более тяжелые углеводороды.

В одном варианте осуществления смесь 10 реагентов СРО может представлять собой природный газ. 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, гексаны и так далее), а также очень небольшие количества соединений азота (N_2), O_2 , CO_2 , серы и/или воды. Природный газ можно обеспечить из множества источников, включая, но без ограничения, газовые месторождения, нефтяные месторождения, угольные месторождения, гидроразрыв сланцевых месторождений, биомассу, свалочный газ и тому подобное или их комбинации. Смесь 10 реагентов СРО может содержать 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.% CO_2 и менее приблизительно 15 мол.% N_2 .

В одном варианте осуществления природный газ может содержать CH_4 в количестве, равном или более приблизительно 45 мол.%, приблизительно 50 мол.%, приблизительно 55 мол.%, приблизительно 60 мол.%, приблизительно 65 мол.%, приблизительно 70 мол.%, приблизительно 75 мол.%, приблизительно 80 мол.%, приблизительно 82 мол.%, приблизительно 84 мол.%, приблизительно 86 мол.%, приблизительно 88 мол.%, приблизительно 90 мол.%, приблизительно 91 мол.%, приблизительно 92 мол.%, приблизительно 93 мол.%, приблизительно 94 мол.%, приблизительно 95 мол.%, приблизительно 96 мол.%, приблизительно 97 мол.%, приблизительно 98 мол.% или приблизительно 99 мол.%.

В некоторых вариантах осуществления углеводороды (например, первые углеводороды), подходящие для использования в реакции СРО, раскрытой в данном документе, могут содержать C_1 - C_6 углеводороды, N_2 (например, от приблизительно 0,1 мол.% до приблизительно 15 мол.%, от приблизительно 0,5 мол.% до приблизительно 11 мол.%, от приблизительно 1 мол.% до приблизительно 7,5 мол.% или от приблизительно 1,3 мол.% до приблизительно 5,5 мол.%) и CO_2 (например, от приблизительно 0,1 мол.% до приблизительно 2 мол.%, от приблизительно 0,2 мол.% до приблизительно 1 мол.% или от приблизительно 0,3 мол.% до приблизительно 0,6 мол.%). Например, углеводороды (например, первые углеводороды), подходящие для использования в реакции СРО, раскрытой в данном документе, 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 N_2 (от приблизительно 0,1 мол.% до приблизительно 15 мол.%), CO_2 (от

приблизительно 0,1 мол.% до приблизительно 2 мол.%) или как N_2 (от приблизительно 0,1 мол.% до приблизительно 15 мол.%), так и CO_2 (от приблизительно 0,1 мол.% до приблизительно 2 мол.%).

В одном аспекте смесь 10 реагентов СРО может содержать любое подходящее количество CO_2 . В одном аспекте смесь 10 реагентов СРО может содержать количество CO_2 , эффективное для получения синтез-газа 15 нужного состава (например, синтез-газа с нужным молярным отношением H_2/CO ; синтез-газа с нужным М-отношением; синтез-газа с нужным содержанием CO_2 ; и так далее). В некоторых аспектах смесь 10 реагентов СРО может содержать CO_2 в количестве от приблизительно 0,01 мол.% до приблизительно 5 мол.%, альтернативно 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.%. В других аспектах смесь 10 реагентов СРО может содержать CO_2 в количестве, равном или более приблизительно 5 мол.%, приблизительно 10 мол.% или приблизительно 15 мол.%.

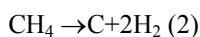
В некоторых аспектах смесь 10 реагентов СРО может содержать любое подходящее количество углеводородов. Углеводороды (например, первые углеводороды), подходящие для использования в реакции СРО, раскрытой в данном документе, могут содержать C_1 - C_6 углеводороды (необязательно включая некоторое количество C_{7+} углеводородов), необязательно N_2 (например, от 0 мас.% до приблизительно 10 мас.%, альтернативно от приблизительно 0,1 мас.% до приблизительно 5 мас.%, альтернативно от приблизительно 0,2 мас.% до приблизительно 2,5 мас.% или альтернативно от приблизительно 0,25 мас.% до приблизительно 1 мас.% в расчете на общую массу углеводородов) и CO_2 (например, от приблизительно 0,01 мас.% до приблизительно 5 мас.%, альтернативно от приблизительно 0,02 мас.% до приблизительно 1 мас.% или альтернативно от приблизительно 0,025 мас.% до приблизительно 0,5 мас.% в расчете на общую массу углеводородов). Например, углеводороды (например, первые углеводороды), подходящие для использования в реакции СРО, раскрытой в данном документе, могут содержать C_1 углеводороды (от приблизительно 0,01 мас.% до приблизительно 10 мас.%, альтернативно от приблизительно 0,05 мас.% до приблизительно 5 мас.% или альтернативно от приблизительно 0,1 мас.% до приблизительно 1 мас.% в расчете на общую массу углеводородов); C_2 углеводороды (от приблизительно 15 мас.% до приблизительно 75 мас.%, альтернативно от приблизительно 20 мас.% до приблизительно 60 мас.% или альтернативно от приблизительно 25 мас.% до приблизительно 50 мас.% в расчете на общую массу углеводородов); C_3 углеводороды (от приблизительно 15 мас.% до приблизительно 50 мас.%, альтернативно от приблизительно 20 мас.% до приблизительно 40 мас.% или альтернативно от приблизительно 25 мас.% до приблизительно 35 мас.% в расчете на общую массу углеводородов); C_4 углеводороды, такие как обычные- C_4 и/или изо- C_4 (от приблизительно 5 мас.% до приблизительно 40 мас.%, альтернативно от приблизительно 10 мас.% до приблизительно 30 мас.% или альтернативно от приблизительно 15 мас.% до приблизительно 25 мас.% в расчете на общую массу углеводородов); C_5 углеводороды, такие как обычные- C_5 и/или изо- C_5 (от приблизительно 1 мас.% до приблизительно 20 мас.%, альтернативно от приблизительно 2,5 мас.% до приблизительно 15 мас.% или альтернативно от приблизительно 5 мас.% до приблизительно 10 мас.% в расчете на общую массу углеводородов); и C_6 углеводороды, включая C_{6+} углеводороды (от приблизительно 1 мас.% до приблизительно 15 мас.%, альтернативно от приблизительно 1,5 мас.% до приблизительно 10 мас.% или альтернативно от приблизительно 2,5 мас.% до приблизительно 7,5 мас.% в расчете на общую массу углеводородов); и необязательно N_2 (от 0 мас.% до приблизительно 10 мас.% в расчете на общую массу углеводородов) и/или CO_2 (от приблизительно 0,01 мас.% до приблизительно 5 мас.% в расчете на общую массу углеводородов).

Кислород, используемый в смеси 10 реагентов СРО, может представлять собой 100% кислород (по существу чистый O_2), газообразный кислород (который можно получить посредством способа мембранного разделения), технический кислород (который может содержать некоторое количество воздуха), воздух, обогащенный кислородом воздух, содержащие кислород газообразные соединения (например, NO), содержащие кислород смеси (например, O_2/CO_2 , O_2/H_2O , $O_2/H_2O_2/H_2O$), генераторы кислородных радикалов (например, CH_3OH , CH_2O), генераторы гидроксильных радикалов и тому подобное или их комбинации.

В одном варианте осуществления смесь 10 реагентов СРО может отличаться молярным отношением углерода к кислороду (C/O) менее приблизительно 3:1, приблизительно 2,6:1, приблизительно 2,4:1, приблизительно 2,2:1, приблизительно 2:1 или приблизительно 1,9:1, альтернативно равным или более приблизительно 2:1, приблизительно 2,2:1, приблизительно 2,4:1 или 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 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, причем молярное отношение C/O относится к общему количеству молей углерода (C) углеводородов в смеси реагентов, деленному на общее количество молей O_2 в смеси реагентов. Например, когда единственным источником углерода в смеси 10 реагентов СРО является CH_4 , молярное отношение CH_4/O_2 такое же, как молярное отношение C/O. В качестве другого примера, когда смесь 10 реагентов СРО содержит другие источники углерода кроме CH_4 , такие как этан

(C₂H₆), пропан (C₃H₈), бутаны (C₄H₁₀) и так далее, молярное отношение C/O учитывает моли углерода в каждом соединении (например, 2 моля C в 1 моле C₂H₆, 3 моля C в 1 моле C₃H₈, 4 моля C в 1 моле C₄H₁₀ и так далее). Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, молярное отношение C/O в смеси 10 реагентов СРО можно регулировать наряду с другими параметрами способа в реакторе (например, температурой, давлением, скоростью потока и так далее) для получения синтез-газа нужного состава (например, синтез-газа с нужным молярным отношением H₂/CO; синтез-газа с нужным содержанием CO₂; и так далее). Молярное отношение C/O в смеси 10 реагентов СРО можно регулировать, обеспечивая уменьшенное количество неизменных углеводородов в синтез-газе 15. Молярное отношение C/O в смеси 10 реагентов СРО можно регулировать на основании температуры выходящего потока после СРО для уменьшения (например, минимизации) содержания неизменных углеводородов в синтез-газе 15. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, когда синтез-газ дальше используют в способе получения метанола, неизменные углеводороды, присутствующие в синтез-газе, могут нежелательно накапливаться в реакционном контуре метанола, снижая за счет этого эффективность способа получения метанола.

В одном варианте осуществления часть углеводородов (например, первые углеводороды) в смеси 10 реагентов СРО может подвергаться реакции термического разложения до C и H₂, например, отображаемой уравнением (2):



Реакции разложения углеводородов, таких как метан, способствуют повышенные температуры, а она увеличивает содержание H₂ в выходящем потоке из зоны реакции СРО (например, синтез-газе 15). Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия и без ограничения теорией, хотя процентное содержание углеводородов в смеси 10 реагентов СРО, которая подвергается реакции разложения (например, реакции разложения, отображаемой уравнением (2)), увеличивается с увеличением молярного отношения C/O в смеси 10 реагентов СРО, часть углеводородов может подвергаться реакции разложения до C и H₂ даже при относительно низких молярных отношениях C/O в смеси 10 реагентов СРО (например, при молярном отношении C/O в смеси 10 реагентов СРО менее приблизительно 2:1).

Реакция СРО является экзотермической реакцией (например, гетерогенной каталитической реакцией; экзотермической гетерогенной каталитической реакцией), которую как правило проводят в присутствии катализатора СРО, содержащего каталитически активный металл, то есть металл активный для катализа реакции СРО. Каталитически активный металл может включать благородный металл (например, Pt, Rh, Ir, Pd, Ru, Ag и тому подобное или их комбинации); неблагородный металл (например, Ni, Co, V, Mo, P, Fe, Si и тому подобное или их комбинации); редкоземельные элементы (например, La, Ce, Nd, Eu и тому подобное или их комбинации); их оксиды; и тому подобное; или их комбинации. Как правило, благородный металл представляет собой металл, устойчивый к коррозии и окислению в водосодержащей среде. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, компоненты катализатора СРО (например, металлы, например, благородные металлы, неблагородные металлы, редкоземельные элементы) можно либо разделить по фазам, либо объединены внутри одной фазы.

В одном варианте осуществления катализаторами СРО, подходящими для использования в настоящем раскрытии, могут быть катализаторы на носителе и/или катализаторы без носителя. В некоторых вариантах осуществления катализаторы на носителе могут содержать носитель, причем носитель может быть каталитически активным (например, носитель может катализировать реакцию СРО). Например, каталитически активный носитель может содержать металлическую сетку или проволочную сетку (например, Pt сетку или проволочную сетку); каталитически активный металлический монолитный катализатор; и так далее. В других вариантах осуществления катализаторы на носителе могут содержать носитель, причем носитель может быть каталитически неактивным (например, носитель не может катализировать реакцию СРО), например, SiO₂; карбид кремния (SiC); оксид алюминия; каталитически неактивный монолитный носитель; и так далее. В других вариантах осуществления катализаторы на носителе могут содержать каталитически активный носитель и каталитически неактивный носитель.

В некоторых вариантах осуществления катализатор СРО можно может быть нанесен в виде тонкого покрытия на носитель, причем носитель может быть каталитически активным или неактивным, и при этом носитель может являться монолитом, пеной, частицами катализатора с нерегулярным размером и так далее. В некоторых вариантах осуществления катализатор СРО может представлять собой монолит, пену, порошок, частицу и так далее. Неограничивающие примеры форм частиц катализатора СРО, подходящих для использования в настоящем раскрытии, включают цилиндрические, дискоидальные, сферические, пластовые, эллипсоидные, изометрические, неоднородные, кубические, игольчатые и тому подобное или их комбинации. В некоторых вариантах осуществления носитель содержит неорганический оксид, альфа, бета или тета оксид алюминия (Al₂O₃), активированный Al₂O₃, диоксид кремния (SiO₂), диоксид титана (TiO₂), оксид магния (MgO), оксид циркония (ZrO₂), оксид лантана (III) (La₂O₃), оксид иттрия (III) (Y₂O₃), оксид церия (IV) (CeO₂), цеолиты, ZSM-5, оксиды перовскита, оксиды гидротальцита и тому подобное или их комбинации.

Способы СРО, реакторы СРО, катализаторы СРО, зоны реакции СРО и конфигурации слоя катализаторов СРО, подходящие для использования в настоящем раскрытии, описаны более подробно в пред-

варительной заявке на патент США № 62/522910, поданной 21 июня 2017 г. (международной заявке на патент № PCT/IB2018/054475, поданной 18 июня 2018 г.) и озаглавленной "Improved Reactor Designs for Heterogeneous Catalytic Reactions" и предварительной заявке на патент США № 62/521831, поданной 19 июня 2017 г. (международной заявке на патент № PCT/IB 2018/054470, поданной 18 июня 2018 г.) и озаглавленной "An Improved Process for Syngas Production for Petrochemical Applications", каждая из которых полностью включена в настоящий документ посредством ссылки.

В одном варианте осуществления реактор СРО, подходящий для использования в настоящем раскрытии (например, содержащий зону 100 реакции СРО), может представлять собой трубчатый реактор, реактор непрерывного действия, реактор с неподвижным слоем, реактор с псевдоожиженным слоем, реактор с подвижным слоем, реактор колонного типа, реактор с кипящим слоем, реактор с циркулирующим слоем, реактор с кипящим слоем с циркуляцией катализатора, реактор с вращающейся печью и тому подобное или их комбинации.

В некоторых вариантах осуществления зона 100 реакции СРО может отличаться по меньшей мере одним рабочим параметром СРО, выбранным из группы, состоящей из зоны температуры реакции СРО (например, температуры слоя катализатора СРО); температуры подаваемой смеси для СРО (например, температуры смеси реагентов СРО); целевой температуры выходящего потока после СРО; давления СРО (например, давления в реакторе СРО, давления в зоне реакции СРО); времени контакта в реакции СРО (например, времени контакта в зоне реакции СРО); молярного отношения С/О в смеси реагентов СРО; молярного отношения водяного пара к углероду (п/у) в смеси реагентов СРО, причем молярное отношение п/у относится к общему количеству молей воды (H₂O) в смеси реагентов, деленному на общее количество молей углерода (С) углеводородов в смеси реагентов; и их комбинаций. Для целей раскрытия в данном документе температурой выходящего потока после СРО является температура синтез-газа 15, измеренная в момент, когда синтез-газ выходит из зоны 100 реакции СРО, например, температура синтез-газа 15, измеренная на выходе из зоны 100 реакции СРО. Для целей раскрытия в данном документе температура выходящего потока после СРО (например, целевая температура выходящего потока после СРО) считается рабочим параметром. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, выбор рабочих параметров для зоны 100 реакции СРО, таких как температура подаваемой смеси для СРО; давление СРО; время контакта в реакции СРО; молярное отношение С/О в смеси реагентов СРО; молярное отношение п/у в смеси реагентов СРО; скорость потока подаваемой смеси 60 для зоны крекинга, как дополнительно описано в данном документе ниже; и так далее, определяет температуру выходящего потока синтез-газа 15, а также состав выходящего потока синтез-газа 15. Кроме того, и как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, мониторинг температуры выходящего потока после СРО может обеспечивать обратную связь для изменения других рабочих параметров (например, температуры подаваемой смеси для СРО; давления СРО; времени контакта в реакции СРО; молярного отношения С/О в смеси реагентов СРО; молярного отношения п/у в смеси реагентов СРО; скорости потока подаваемой смеси 60 для зоны крекинга; и так далее), если нужно, чтобы температура выходящего потока после СРО соответствовала целевой температуре выходящего потока после СРО. Кроме того, и как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, целевой температурой выходящего потока после СРО является нужная температура выходящего потока после СРО, и температура выходящего потока после СРО (например, измеренная температура выходящего потока после СРО, фактическая температура выходящего потока после СРО) может совпадать или не совпадать с целевой температурой выходящего потока после СРО. В вариантах осуществления, где температура выходящего потока после СРО отличается от целевой температуры выходящего потока после СРО, один или несколько рабочих параметров СРО (например, температура подаваемой смеси для СРО; давление СРО; время контакта в реакции СРО; молярное отношение С/О в смеси реагентов СРО; молярное отношение п/у в смеси реагентов СРО; скорость потока подаваемой смеси 60 для зоны крекинга; и так далее) можно регулировать (например, изменять) для того, чтобы температура выходящего потока после СРО соответствовала (например, была такой же, совпадала с) целевой температурой выходящего потока после СРО. Зону 100 реакции СРО можно задействовать с любыми подходящими рабочими параметрами, которые могут обеспечить синтез-газ 15 нужного состава (например, синтез-газ с нужным молярным отношением H₂/CO; синтез-газ с нужным содержанием CO₂; и так далее).

Зона 100 реакции СРО может отличаться температурой подаваемой смеси 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 или альтернативно от приблизительно 100°C до приблизительно 400°C. В вариантах осуществления, где смесь реагентов СРО содержит водяной пар, температура подаваемой смеси для СРО может составлять приблизительно 600°C, альтернативно приблизительно 575°C, альтернативно приблизительно 550°C или альтернативно приблизительно 525°C. В вариантах осуществления, где смесь реагентов СРО не содержит водяной пар, температура подаваемой смеси для СРО может составлять приблизительно 450°C, альтернативно приблизительно 425°C, альтернативно приблизительно 400°C или альтернативно приблизительно 375°C.

Зона 100 реакции СРО может отличаться температурой выходящего потока после СРО (например, целевой температурой выходящего потока после СРО; (целевой) температурой синтез-газа 15), равной или более приблизительно 300°C, приблизительно 600°C, приблизительно 700°C, приблизительно 750°C, приблизительно 800°C или приблизительно 850°C, альтернативно от приблизительно 300°C до приблизительно 1600°C, от приблизительно 600°C до приблизительно 1400°C, от приблизительно 600°C до приблизительно 1300°C, от приблизительно 700°C до приблизительно 1200°C, от приблизительно 750°C до приблизительно 1150°C, от приблизительно 800°C до приблизительно 1125°C или от приблизительно 850°C до приблизительно 1100°C.

В одном варианте осуществления зона 100 реакции СРО может отличаться любой подходящей температурой реактора и/или температурой слоя катализатора. Например, зона 100 реакции СРО может отличаться температурой реактора и/или температурой слоя катализатора, равной или более приблизительно 300°C, приблизительно 600°C, приблизительно 700°C, приблизительно 750°C, приблизительно 800°C или приблизительно 850°C, альтернативно от приблизительно 300°C до приблизительно 1600°C, от приблизительно 600°C до приблизительно 1400°C, от приблизительно 600°C до приблизительно 1300°C, от приблизительно 700°C до приблизительно 1200°C, от приблизительно 750°C до приблизительно 1150°C, от приблизительно 800°C до приблизительно 1125°C или от приблизительно 850°C до приблизительно 1100°C.

Зону 100 реакции СРО можно задействовать с любым подходящим профилем температуры, который может обеспечить синтез-газ 15 нужного состава (например, синтез-газ с нужным молярным отношением H_2/CO ; синтез-газ с нужным содержанием CO_2 ; и так далее). Зону 100 реакции СРО можно задействовать в неадиабатических условиях, изотермических условиях, почти изотермических условиях и так далее. Для целей раскрытия в данном документе термин "неадиабатические условия" относится к условиям реакции, в которых зону реакции подвергают теплообмену или передаче внешнего тепла (например, зону реакции нагревают; или зону реакции охлаждают), что может представлять собой прямой теплообмен и/или непрямой теплообмен. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, термины "прямой теплообмен" и "непрямой теплообмен" известны специалисту в данной области. Напротив, термин "адиабатические условия" относится к условиям реакции, в которых зону реакции не подвергают внешнему теплообмену (например, зону реакции не нагревают; или зону реакции не охлаждают). Как правило, внешний теплообмен подразумевает систему внешнего теплообмена (например, систему охлаждения; систему нагревания), которая требует ввода и/или вывода энергии. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, внешняя теплопередача также может быть результатом потери тепла из слоя катализатора (или реактора) из-за теплопередачи вследствие излучения, теплопередачи вследствие теплопроводности, теплопередачи вследствие конвекции и тому подобное или их комбинаций. Например, слой катализатора может участвовать в теплообмене с внешней окружающей средой, и/или с зонами реактора до и/или после слоя катализатора.

Для целей раскрытия в данном документе термин "изотермические условия" относится к условиям реакции (например, рабочим параметрам СРО), которые обеспечивают по существу постоянную температуру зоны реакции и/или слоя катализатора (например, изотермическую температуру), которую можно определить как температуру, которая изменяется менее приблизительно $\pm 10^\circ C$, приблизительно $\pm 9^\circ C$, приблизительно $\pm 8^\circ C$, приблизительно $\pm 7^\circ C$, альтернативно менее приблизительно $\pm 6^\circ C$, приблизительно $\pm 5^\circ C$, приблизительно $\pm 4^\circ C$, приблизительно $\pm 3^\circ C$, приблизительно $\pm 2^\circ C$ или приблизительно $\pm 1^\circ C$ по всей зоне реакции и/или слою катализатора, соответственно. Кроме того, для целей раскрытия в данном документе термин "изотермические условия" относится к условиям реакции (например, рабочим параметрам СРО), эффективным для получения синтез-газа 15 нужного состава (например, нужного молярного отношения H_2/CO ; нужного содержания CO_2 ; и так далее), причем изотермические условия включают колебание температуры менее приблизительно $\pm 10^\circ C$ по всей зоне реакции и/или слою катализатора. В вариантах осуществления зона 100 реакции СРО можно задействовать с любыми подходящими рабочими параметрами, которые могут обеспечить изотермические условия.

Для целей раскрытия в данном документе термин "почти изотермические условия" относится к условиям реакции (например, рабочим параметрам СРО), которые обеспечивают достаточно постоянную температуру зоны 100 реакции и/или слоя катализатора (например, почти изотермическую температуру), которую можно определить как температуру, которая изменяется менее приблизительно $\pm 100^\circ C$, приблизительно $\pm 90^\circ C$, приблизительно $\pm 80^\circ C$, приблизительно $\pm 70^\circ C$, приблизительно $\pm 60^\circ C$, приблизительно $\pm 50^\circ C$, приблизительно $\pm 40^\circ C$, приблизительно $\pm 30^\circ C$, приблизительно $\pm 20^\circ C$, приблизительно $\pm 10^\circ C$, приблизительно $\pm 9^\circ C$, приблизительно $\pm 8^\circ C$, приблизительно $\pm 7^\circ C$, приблизительно $\pm 6^\circ C$, приблизительно $\pm 5^\circ C$, приблизительно $\pm 4^\circ C$, приблизительно $\pm 3^\circ C$, приблизительно $\pm 2^\circ C$ или приблизительно $\pm 1^\circ C$ по всему реактору и/или слою катализатора, соответственно. В некоторых вариантах осуществления почти изотермические условия обеспечивают колебание температуры менее приблизительно $\pm 50^\circ C$, приблизительно $\pm 25^\circ C$ или приблизительно $\pm 10^\circ C$ по всему реактору и/или слою катализатора. Кроме того, для целей раскрытия в данном документе термин "почти изотермические условия" подразумевает

включение "изотермических" условий. Кроме того, для целей раскрытия в данном документе термин "почти изотермические условия" относится к условиям реакции (например, рабочим параметрам СРО), эффективным для получения синтеза-газа нужного состава (например, нужного молярного отношения H_2/CO ; нужного содержания CO_2 ; и так далее), причем почти изотермические условия включают колебание температуры менее, чем на приблизительно $\pm 100^\circ C$ по всей зоне реакции и/или слою катализатора. В одном варианте осуществления способ, раскрытый в данном документе, может включать проведение реакции СРО в почти изотермических условиях с образованием синтез-газа, причем почти изотермические условия включают колебание температуры менее, чем на приблизительно $\pm 100^\circ C$ по всей зоне 100 реакции СРО и/или слою катализатора. В вариантах осуществления зону 100 реакции СРО можно задействовать с любыми подходящими рабочими параметрами, которые могут обеспечить почти изотермические условия.

Почти изотермические условия можно обеспечить с помощью множества переменных способа и катализатора, таких как температура (например, теплообмен или теплопередача), давление, скорости протекания газа, конфигурация реактора, конфигурация слоя катализатора, состав слоя катализатора, площадь поперечного сечения реактора, стадии подаваемой смеси газов, ввод подаваемой смеси газов, состав подаваемой смеси газов и тому подобное или их комбинаций. Как правило и без ограничения теорией, термины "теплопередача" или "теплообмен" относятся к обмену или переносу тепловой энергии между двумя системами (например, двумя зонами реакции и/или реакторами, такими как зона реакции СРО и/или реактор СРО и зона крекинга и/или реактор для крекинга), и термины "теплопередача" или "теплообмен" для целей раскрытия в рамках настоящего изобретения использованы взаимозаменяемо.

Согласно этому раскрытию достижение целевой температуры выходящего потока после СРО и/или почти изотермические условия можно обеспечить за счет теплообмена или теплопередачи. Теплообмен может включать нагревание зоны реакции; и/или охлаждение зоны реакции. В одном варианте осуществления достижение целевой температуры выходящего потока после СРО и/или почти изотермические условия можно обеспечить путем охлаждения зоны 100 реакции СРО. В другом варианте осуществления достижение целевой температуры выходящего потока после СРО и/или почти изотермические условия можно обеспечить за счет нагревания зоны 100 реакции СРО.

Согласно этому раскрытию достижение целевой температуры выходящего потока после СРО и/или почти изотермические условия могут включать непрямой теплообмен и/или прямой теплообмен. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, термины "прямой теплообмен" и "непрямой теплообмен" известны специалисту в данной области. В рамках настоящего изобретения нагревание потока (например, потока подаваемой смеси в зону крекинга), зоны реакции (например, зоны крекинга) или реактора (например, реактора для крекинга) посредством не прямой теплопередачи между потоком, зоной реакции или реактором и другим потоком (например, выходящим потоком синтез-газа, полученного при СРО), другой зоной реакции (например, зоной реакции СРО) или другим реактором (например, реактором СРО) означает нагревание без прямого контакта содержимого потока, зоны реакции или реактора с содержимым другого потока, другой зоны реакции или другого реактора, хотя нагревание потока (например, потока подаваемой смеси в зону крекинга), зоны реакции (например, зоны крекинга) или реактора (например, реактора для крекинга) посредством прямой теплопередачи между потоком, зоной реакции или реактором и другим потоком (например, выходящим потоком синтез-газа из зоны реакции СРО), другой зоной реакции (например, зоной реакции СРО) или другим реактором (например, реактором СРО) означает нагревание с прямым контактом содержимого потока, зоны реакции или реактора с содержимым другого потока, другой зоны реакции или другого реактора. Согласно этому раскрытию достижение целевой температуры выходящего потока после СРО и/или почти изотермических условиях по меньшей мере частично обеспечивается за счет непрямого теплообмена между зоной 100 реакции СРО и зоной 600 крекинга, как дополнительно подробно изложено в данном документе ниже.

Теплообмен может включать внешний теплообмен, внешнее охлаждение охлаждающей жидкости, реактивное охлаждение, охлаждение жидким N_2 , криогенное охлаждение, электрическое нагревание, электрическое дуговое нагревание, микроволновое нагревания, нагревание излучением, сжигание природного газа, солнечное нагревание, инфракрасное нагревание, использование разбавителя в смеси реагентов СРО и тому подобное или их комбинации. Например, реактивное охлаждение можно осуществлять путем проведения эндотермической реакции в змеевике/рубашке охлаждения, связанной с реактором (например, расположенной в нем).

В некоторых вариантах осуществления достижение целевой температуры выходящего потока после СРО и/или почти изотермические условия можно обеспечить путем отвода технологического тепла из зоны реакции СРО. В других вариантах осуществления достижение целевой температуры выходящего потока после СРО и/или почти изотермические условия можно обеспечить путем подачи тепла в зону реакции СРО. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, для достижения целевой температуры выходящего потока после СРО и/или почти изотермических условий зону реакции СРО может быть нужно подвергать как нагреванию, так и охлаждению.

В одном варианте осуществления теплообмен или теплопередача может включать введение в зону 100 реакции СРО хладагента, такого как разбавитель, для понижения температуры реактора и/или температуры слоя катализатора, повышая в то же время температуру хладагента и/или изменяя фазу хладагента. Хладагент может быть реакционноспособным или нереакционноспособным. Хладагент может быть в жидком состоянии и/или в парообразном состоянии. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, хладагент может выступать в качестве замедлителя воспламенения; например, за счет снижения температуры в зоне реакции, за счет изменения состава газовой смеси, за счет уменьшения сгорания углеводородов до CO_2 ; и так далее.

В некоторых вариантах осуществления смесь 10 реагентов СРО может дополнительно содержать разбавитель, причем разбавитель способствует достижению целевой температуры выходящего потока после СРО и/или почти изотермических условий посредством теплообмена, как раскрыто в настоящем документе. Разбавитель может содержать воду, водяной пар, инертные газы (например, аргон), N_2 , CO_2 и тому подобное 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 с помощью этого раскрытия, некоторые разбавители (например, вода, водяной пар, CO_2 и так далее) могут подвергаться иным химическим реакциям, чем реакция СРО в зоне 100 реакции СРО, и могут изменять состав полученного синтез-газа 15, как будет более подробно описано в данном документе позже; хотя другие разбавители (например, N_2 , аргон (Ar)) могут не участвовать в реакциях, которые изменяют состав полученного синтез-газа. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, разбавитель можно использовать для изменения состава полученного синтез-газа 15. Разбавитель может иметься в смеси 10 реагентов СРО в любом подходящем количестве.

Согласно этому раскрытию достижение целевой температуры выходящего потока после СРО и/или почти изотермических условий можно по меньшей мере частично обеспечить путем отвода технологического тепла (Q) из зоны 100 реакции СРО, например, охлаждения зоны 100 реакции СРО за счет нагревания зоны 600 крекинга. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, положительное Q , идущее "наружу" (в направлении стрелки 13), означает, что тепло передается из этой конкретной зоны реакции, например, что конкретная зона реакции охлаждается. Например, Q на фиг. 1 означает, что тепло передается из зоны 100 реакции СРО (например, зона 100 реакции СРО охлаждается), в процесс крекинга в зоне 600 крекинга. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, положительное Q , идущее "внутрь" (в направлении стрелки 13), означает, что тепло передается в эту конкретную зону реакции, например, что конкретная зона реакции нагревается.

Согласно этому раскрытию и дополнительному подробному описанию в данном документе ниже теплопередача включает охлаждение зоны 100 реакции СРО с нагреванием в то же время зоны 600 крекинга (например, реактора для крекинга, содержащего зону 600 крекинга). В вариантах осуществления в зоне 600 крекинга можно получать этилен за счет крекинга этана. В одном варианте осуществления подаваемой смеси 60 для зоны крекинга можно подавать в зону 600 крекинга, причем подаваемая в зону крекинга смесь содержит вторые углеводороды, такие как алканы (например, этан, пропан, бутаны, нефть и тому подобное или их комбинации); причем по меньшей мере часть вторых углеводородов подвергается эндотермической реакции крекинга в зоне 600 крекинга с образованием потока 63 продуктов зоны крекинга; и при этом поток 63 продуктов зоны крекинга содержит олефины (например, этилен), H_2 и непрореагировавшие алканы. интеграция теплопередачи процесса СРО с процессом крекинга описана более подробно в одновременно рассматриваемой предварительной заявке на патент США № 62/787620, поданной 2 января 2019 г. и озаглавленной "Catalyst Activity Management in Catalytic Partial Oxidation" и предварительной заявке на патент США № 62/793606, поданной 17 января 2019 г. и озаглавленной "Methanol Production Process from Syngas Produced by Catalytic Partial Oxidation Integrated with Cracking", раскрытие каждой из которых полностью включена настоящим в данный документ посредством ссылки для целей, не противоречащих этому раскрытию. Интеграция теплопередачи процесса СРО с процессом крекинга описана в предварительной заявке на патент США № 62/820,97, поданной 19 марта 2019 г. и озаглавленной "An Integrated Direct Heat Transfer Process for the Production of Methanol and Olefins by Catalytic Partial Oxidation and Cracking", тогда как интеграция теплопередачи процесса СРО с процессом дегидрирования описана в предварительных заявках на патент США №№ 62/810631, поданной 26 февраля 2019 г. и озаглавленной "An Integrated Direct Heat Transfer Process for the Production of Methanol and Olefins by Catalytic Partial Oxidation and Catalytic Selective Dehydrogenation"; и 62/810633, поданной 26 февраля 2019 г. "Integrated Indirect Heat Transfer Process for the Production of Syngas and Olefins by Catalytic Partial Oxidation and Catalytic Selective Dehydrogenation", раскрытие каждой из которых полностью включено настоящим в данный документ посредством ссылки для целей, не противоречащих этому раскрытию.

В некоторых вариантах осуществления теплопередача (например, теплопередача, которая обеспечивает достижение целевой температуры выходящего потока синтез-газа 15 после СРО и/или почти изотермических условий) исключает теплопередачу с выходящим потоком синтез-газа после выхода выходящего потока синтез-газа 15 из общего корпуса 150, в котором находится зона 100 реакции СРО. В других вариантах осуществления теплопередача (например, теплопередача, которая обеспечивает достижение целевой температуры выходящего потока синтез-газа 15 после СРО и/или почти изотермических

условий) может включать теплопередачу с выходящим потоком синтез-газа 15 после выхода выходящего потока синтез-газа 15 из общего корпуса 150.

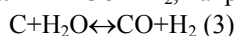
Зона 100 реакции СРО может отличаться давлением СРО (например, давлением зоны реакции, измеренным в выпуске или на выходе из зоны реакции), равным или более приблизительно 1 бар избыточного давления, приблизительно 10 бар избыточного давления, приблизительно 20 бар избыточного давления, приблизительно 25 бар избыточного давления, приблизительно 30 бар избыточного давления, приблизительно 35 бар избыточного давления, приблизительно 40 бар избыточного давления или приблизительно 50 бар избыточного давления, альтернативно менее приблизительно 30 бар избыточного давления, альтернативно менее приблизительно 25 бар избыточного давления, альтернативно менее приблизительно 20 бар избыточного давления, альтернативно менее приблизительно 10 бар избыточного давления, альтернативно от приблизительно 1 бар избыточного давления до приблизительно 90 бар избыточного давления, альтернативно от приблизительно 1 бар избыточного давления до приблизительно 70 бар избыточного давления, альтернативно от приблизительно 1 бар избыточного давления до приблизительно 40 бар избыточного давления, альтернативно от приблизительно 1 бар избыточного давления до приблизительно 30 бар избыточного давления, альтернативно от приблизительно 1 бар избыточного давления до приблизительно 25 бар избыточного давления, альтернативно от приблизительно 1 бар избыточного давления до приблизительно 20 бар избыточного давления, альтернативно от приблизительно 1 бар избыточного давления до приблизительно 10 бар избыточного давления, альтернативно от приблизительно 20 бар избыточного давления до приблизительно 90 бар избыточного давления, альтернативно от приблизительно 25 бар избыточного давления до приблизительно 85 бар избыточного давления или альтернативно от приблизительно 30 бар избыточного давления до приблизительно 80 бар избыточного давления.

Зона 100 реакции СРО может отличаться временем контакта в реакции 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 в зоне реакции, содержащей катализатор, относится к среднему количеству времени, которое соединение (например, молекула этого соединения) проводит в контакте с катализатором (например, внутри слоя катализатора), например, среднему количеству времени, которое нужно соединению (например, молекуле этого соединения) для прохождения через слой катализатора. Для целей раскрытия в данном документе время контакта менее приблизительно 5 мс может упоминаться, как "режим миллисекунд" (MSR); а процесс СРО или реакция СРО, раскрытая в данном документе, отличающаяся временем контакта менее приблизительно 5 мс, может упоминаться, как процесс или реакция, соответственно, в "режиме миллисекунд"-СРО (MSR-СРО). В некоторых вариантах осуществления зона 100 реакции СРО может отличаться временем контакта от приблизительно 0,001 мс до приблизительно 5 мс или альтернативно от приблизительно 0,01 мс до приблизительно 1,2 мс.

Если не указано иное, все рабочие параметры СРО, раскрытые в настоящем документе, применимы во всех вариантах осуществления, раскрытых в данном документе. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, каждый рабочий параметр СРО можно регулировать, обеспечивая нужное качество синтез-газа, например, синтез-газ нужного состава (например, синтез-газ с нужным молярным отношением H_2/CO ; синтез-газ с нужным содержанием CO_2 ; и так далее). Например, рабочие параметры СРО можно регулировать, обеспечивая повышенное содержание H_2 в синтез-газе 15. В качестве другого примера, рабочие параметры СРО можно регулировать, обеспечивая пониженное содержание CO_2 в синтез-газе 15. В качестве еще одного примера, рабочие параметры СРО можно регулировать, обеспечивая пониженное содержание непрореагировавших углеводородов (например, непрореагировавшего CH_4) в синтез-газе 15.

В одном варианте осуществления смесь 10 реагентов СРО может дополнительно содержать разбавитель, такой как вода и/или водяной пар, CO_2 , N_2 , аргон и так далее. Зону 100 реакции СРО можно задействовать в любых подходящих рабочих условиях (например, с рабочими параметрами СРО), которые могут обеспечить выходящий поток из зоны реакции СРО (например, синтез-газ 15) нужного состава (например, с нужным молярным отношением H_2/CO ; с нужным содержанием CO_2 ; и так далее); например, зону 100 реакции СРО можно задействовать с введением в зону 100 реакции СРО воды и/или водяного пара и необязательно CO_2 .

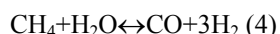
Когда углерод присутствует в зоне реакции (например, кокс; С, полученный в результате реакции разложения, отображаемой уравнением (2)), разбавитель в виде воды и/или водяного пара может реагировать с углеродом и генерировать дополнительный СО и H_2 , например, как представлено в уравнении (3):



Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, присутствие воды и/или водяного пара в зоне 100 реакции СРО может уменьшить количество кокса в зоне 100 реакции СРО.

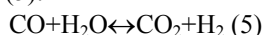
Кроме того, и как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, воду и/или водяной пар можно использовать для изменения состава полученного выходящего потока из зоны

реакции СРО (например, синтез-газа 15). Водяной пар может реагировать с метаном, например, как представлено в уравнении (4):



В одном варианте осуществления разбавитель, содержащий воду и/или водяной пар, может увеличивать содержание H_2 в полученном выходящем потоке из зоны реакции СРО (например, синтез-газе 15). Например, в вариантах осуществления, где смесь 10 реагентов СРО содержит разбавитель в виде воды и/или водяного пара, полученный выходящий поток из зоны реакции СРО (например, синтез-газ 15) может отличаться молярным отношением H_2 к CO , увеличенным по сравнению с молярным отношением H_2 к CO в выходящем потоке из зоны реакции СРО (например, синтез-газа 15), полученного посредством иного аналогичного способа, проводимого со смесью реагентов, содержащей углеводороды и O_2 без разбавителя в виде воды и/или водяного пара. Без ограничения теорией, реакция риформинга (например, отображаемая уравнением (4)) является эндотермической реакцией. Реакция риформинга, отображаемая уравнением (4), может удалять часть тепла процесса (например, тепла, производимого экзотермической реакцией СРО, например, отображаемой уравнением (1)).

В присутствии воды и/или водяного пара в зоне 100 реакции СРО CO может реагировать с водой и/или водяным паром с образованием CO_2 и H_2 посредством реакции конверсии водяного газа (WGS), например, как представлено в уравнении (5):



В то время как реакция WGS может увеличивать молярное отношение H_2/CO синтез-газа, полученного в зоне 100 реакции СРО, она также производит CO_2 .

В одном варианте осуществления зону 100 реакции СРО можно задействовать с молярным отношением п/у в смеси 10 реагентов СРО менее приблизительно 2,4:1, приблизительно 2:1, приблизительно 1,5:1, приблизительно 1:1, приблизительно 0,8:1 или приблизительно 0,5:1, альтернативно от приблизительно 0,01:1 до менее приблизительно 2,4:1, альтернативно от приблизительно 0,05:1 до приблизительно 2:1, от приблизительно 0,1:1 до приблизительно 1,5:1, от приблизительно 0,15:1 до приблизительно 1:1 или от приблизительно 0,2:1 до приблизительно 0,8:1. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, водяной пар, который вводят в зону реакции СРО для использования в качестве разбавителя в реакции СРО, раскрытой в данном документе, присутствует в значительно меньших количествах, чем количества водяного пара, используемого в способах паровой конверсии (например, SMR), и в связи с этим в способе получения синтез-газа, раскрытом в данном документе, можно получать синтез-газ с более низкими количествами H_2 по сравнению с количествами H_2 в синтез-газе, полученном с помощью паровой конверсии.

Молярное отношение п/у в смеси 10 реагентов СРО можно регулировать на основании нужной температуры выходящего потока после СРО (например, целевой температуры выходящего потока после СРО) для увеличения (например, получения максимального) содержания H_2 в выходящем потоке из зоны реакции СРО (например, синтез-газа 15). Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, реакция (4), которая потребляет пар в зоне 100 реакции СРО, является предпочтительной по сравнению с реакцией (5) конверсии водяного газа (WGS) в зоне 100 реакции СРО, так как реакция (4) обеспечивает увеличение содержания H_2 в выходящем потоке из зоны реакции СРО (например, синтез-газа 15), а также М-отношение выходящего потока из зоны реакции СРО (например, синтез-газа 15), причем М-отношение представляет собой молярное отношение, определяемое как $(\text{H}_2 - \text{CO}_2)/(\text{CO} + \text{CO}_2)$. Кроме того, и как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, реакция (4) преобразует воду и CO как в H_2 , так и в CO_2 .

В одном варианте осуществления количество метана, который реагирует согласно реакции (3) в зоне 100 реакции СРО, меньше количества метана, который реагирует согласно реакции (1) в зоне 100 реакции СРО. В одном варианте осуществления с паром в зоне 100 реакции СРО реагирует менее приблизительно 50 мол.%, альтернативно менее приблизительно 40 мол.%, альтернативно менее приблизительно 30 мол.%, альтернативно менее приблизительно 20 мол.% или альтернативно менее приблизительно 10 мол.% углеводородов (например, метана).

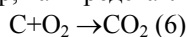
Без ограничения теорией, присутствие воды и/или водяного пара в зоне 100 реакции СРО изменяет воспламеняемость смеси 10 реагентов СРО, обеспечивая за счет этого более широкий практический диапазон молярных отношений С/О в смеси 10 реагентов СРО. Кроме того, и без ограничения теорией присутствие воды и/или водяного пара в зоне 100 реакции СРО обеспечивает использование более низких молярных отношений С/О в смеси 10 реагентов СРО. Кроме того, и без ограничения теорией, присутствие воды и/или водяного пара в зоне 100 реакции СРО обеспечивает эксплуатацию зоны 100 реакции СРО с относительно высоким давлением.

Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, введение воды и/или водяного пара в зону 100 реакции СРО может приводить к увеличению количества непрореагировавших углеводородов в выходящем потоке из зоны реакции СРО (например, синтез-газе 15). Кроме того, как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, способы получения метанола (MeOH или CH_3OH) обычно допускают ограниченные количества непрореагировавших углеводородов в

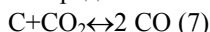
синтез-газе.

В некоторых вариантах осуществления выходящий поток из зоны реакции СРО (например, синтез-газ 15) может содержать менее приблизительно 7,5 мол.%, альтернативно менее приблизительно 5 мол.% или альтернативно менее приблизительно 2,5 мол.% углеводов (например, непрореагировавших углеводов, непрореагировавшего CH_4). В таких вариантах осуществления выходящий поток из зоны реакции СРО (например, синтез-газ 15) можно получить в процессе СРО, в котором используют воду и/или водяной пар. В таких вариантах осуществления выходящий поток из зоны реакции СРО (например, синтез-газ 15) можно использовать для синтеза метанола.

Кроме того, поскольку O_2 присутствует в смеси 10 реагентов СРО, углерод, присутствующий в зоне реакции (например, кокс; C , полученный в результате реакции разложения, отображаемой уравнением (2)), также может реагировать с O_2 , например, как представлено в уравнении (6):

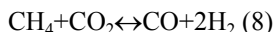


Когда углерод присутствует в зоне реакции (например, кокс; C , полученный в результате реакции разложения, отображаемой уравнением (2)), CO_2 (например, вводимый в зону 100 реакции СРО в виде части смеси 10 реагентов СРО и/или полученный в результате реакции, отображаемой уравнением (6)), может реагировать с углеродом, например, как представлено в уравнении (7):



снижая за счет этого количество CO_2 в полученном выходящем потоке из зоны реакции СРО (например, синтез-газе 15). Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, присутствие CO_2 в зоне 100 реакции СРО может уменьшить количество кокса в зоне 100 реакции СРО.

Кроме того, CO_2 может реагировать с метаном в реакции сухого риформинга, например, отображаемой уравнением (8):



снижая за счет этого количество CO_2 в полученном выходящем потоке из зоны реакции СРО (например, синтез-газе 15). Без ограничения теорией, реакция сухого риформинга (например, отображаемая уравнением (8)) является эндотермической реакцией (например, в высокой степени эндотермической реакцией). Реакция сухого риформинга может удалять часть тепла из процесса (например, тепла, производимого экзотермической реакцией СРО, например, отображаемой уравнением (1)).

В одном варианте осуществления разбавитель, содержащий CO_2 , может увеличивать содержание CO в полученном выходящем потоке из зоны реакции СРО (например, синтез-газе 15). Например, в вариантах осуществления, где смесь 10 реагентов СРО содержит разбавитель CO_2 , выходящий поток из зоны реакции СРО (например, синтез-газ 15) может отличаться молярным отношением H_2 к CO , меньшим по сравнению с молярным отношением H_2 к CO выходящего потока из зоны реакции СРО (например, синтез-газа), полученного посредством иного аналогичного способа, проводимого со смесью реагентов, содержащей углеводороды и O_2 без разбавителя CO_2 . Без ограничения теорией, CO_2 может реагировать с коксом в зоне 100 реакции СРО и вырабатывать дополнительный CO , например, как представлено в уравнении (7). Кроме того, и без ограничения теорией CO_2 может участвовать в реакции сухого риформинга метана, вырабатывая за счет этого дополнительный CO и H_2 , например, как представлено в уравнении (8). Сухой риформинг метана как правило сопровождается реакцией между CO_2 и H_2 , которая приводит к образованию дополнительной CO и воды.

Использование CO_2 в смеси 10 реагентов СРО может предпочтительно уменьшать количество углеводов, преобразуемых в CO_2 в зоне 100 реакции СРО, например, посредством реакции горения. Без ограничения теорией и согласно принципу Ле-Шателье равновесие реакции сухого риформинга углеводов будет сдвигаться в сторону потребления CO_2 с увеличением количества CO_2 в смеси реагентов, обеспечивая за счет этого преобразование более высокого количества углеводов в синтез-газ.

Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия и без ограничения теорией, увеличение количества CO_2 в смеси 10 реагентов СРО может приводить к повышенному количеству CO в синтез-газе 15 и, таким образом, к пониженному молярному отношению H_2/CO и/или пониженному М-отношению синтез-газа 15. В некоторых аспектах смесь 10 реагентов СРО может содержать количество CO_2 , эффективное для получения синтез-газа 15 нужного состава (например, синтез-газа с нужным молярным отношением H_2/CO ; синтез-газа с нужным М-отношением; синтез-газа с нужным содержанием CO_2 ; и так далее). В аспектах, где синтез-газ 15 имеет молярное отношение H_2/CO и/или М-отношение ниже или значительно ниже нужного молярного отношения H_2/CO и/или нужного М-отношения, соответственно, синтез-газ 15 можно ввести в контакт с повышенным количеством H_2 (например, потоком 73 H_2), таким как количество H_2 (например, поток 73 H_2), эффективное для обеспечения обогащенного водородом синтез-газа 16 нужного состава (например, синтез-газа с нужным молярным отношением H_2/CO ; синтез-газа с нужным М-отношением; синтез-газа с нужным содержанием CO_2 ; и так далее). В аспектах, где синтез-газ 15 имеет молярное отношение H_2/CO и/или М-отношение ниже или немного ниже нужного молярного отношения H_2/CO и/или нужного М-отношения, соответственно, синтез-газ 15 можно ввести в контакт с уменьшенным количеством H_2 (например, потоком 73 H_2), таким как количество H_2 (например, поток 73 H_2), эффективное для обеспечения обогащенного водородом синтез-

газа 16 нужного состава (например, синтез-газа с нужным молярным отношением H_2/CO ; синтез-газа с нужным М-отношением; синтез-газа с нужным содержанием CO_2 ; и так далее). Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, когда синтез-газ 15 имеет относительно более высокое молярное отношение H_2/CO и/или М-отношение, может быть не нужно использовать все количество доступного H_2 (например, потока 73 H_2), и может быть достаточно использовать только часть доступного H_2 (например, потока 73 H_2).

В аспектах, где смесь 10 реагентов СРО содержит как водяной пар, так и CO_2 , зону 100 реакции СРО можно задействовать с молярным отношением водяного пара к CO_2 (n/CO_2) в смеси 10 реагентов СРО менее приблизительно 100000:1, приблизительно 50000:1, приблизительно 10000:1, приблизительно 5000:1, приблизительно 1000:1 или приблизительно 500:1, альтернативно от приблизительно 0,1:1 до приблизительно 100000:1, от приблизительно 0,2:1 до приблизительно 50000:1, от приблизительно 1:1 до приблизительно 10000:1, от приблизительно 5:1 до приблизительно 5000:1, от приблизительно 10:1 до приблизительно 1000:1 или от приблизительно 25:1 до приблизительно 500:1.

Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, обедненный CO_2 синтез-газ имеет более высокое М-отношение, чем обогащенный CO_2 синтез-газ: чем ниже содержание CO_2 в синтез-газе, тем выше М-отношение синтез-газа. Содержание CO_2 в синтез-газе можно регулировать, как более подробно описано в одновременно рассматриваемой предварительной заявке на патент США 62/787574, поданной 2 января 2019 г. и озаглавленной "Hydrogen Enrichment in Syngas Produced via Catalytic Partial Oxidation"); которая полностью включена настоящим в данный документ посредством ссылки для целей, не противоречащих этому раскрытию.

В одном варианте осуществления выходящий поток из зоны реакции СРО (например, синтез-газ 15) можно извлекать из зоны 100 реакции СРО, причем выходящий поток из зоны реакции СРО (например, синтез-газ 15) содержит H_2 , CO , воду, CO_2 и непрореагировавшие углеводороды (например, непрореагировавшие первые углеводороды, непрореагировавший метан, необязательно непрореагировавшие вторые углеводороды). Выходящий поток синтез-газа 15 из зоны реакции СРО, как раскрыто в данном документе, может отличаться молярным отношением H_2/CO более приблизительно 1,3, приблизительно 1,4, приблизительно 1,5, приблизительно 1,6, приблизительно 1,7, приблизительно 1,8, приблизительно 1,9 или приблизительно 2,0. В некоторых вариантах осуществления выходящий поток синтез-газа 15 из зоны реакции СРО, как раскрыто в данном документе, может отличаться молярным отношением H_2/CO от приблизительно 1,3 до приблизительно 2,3, от приблизительно 1,4 до приблизительно 2,3, от приблизительно 1,5 до приблизительно 2,3, от приблизительно 1,6 до приблизительно 2,3, от приблизительно 1,7 до приблизительно 2,2 или от приблизительно 1,8 до приблизительно 2,1. В одном варианте осуществления выходящий поток синтез-газа 15 из зоны реакции СРО может отличаться М-отношением, равным или более приблизительно 1,3, приблизительно 1,4, приблизительно 1,5, приблизительно 1,6, приблизительно 1,7 или приблизительно 1,8, от приблизительно 1,3 до приблизительно 2,3, альтернативно от приблизительно 1,4 до приблизительно 2,3, альтернативно от приблизительно 1,5 до приблизительно 2,3, альтернативно от приблизительно 1,6 до приблизительно 2,3, альтернативно от приблизительно 1,7 до приблизительно 2,2 или альтернативно от приблизительно 1,8 до приблизительно 2,2.

В некоторых вариантах осуществления синтез-газ 15 из зоны реакции СРО можно использовать в последующем способе (например, получения метанола) без дополнительной обработки для увеличения содержания H_2 в выходящем потоке синтез-газа 15 из зоны реакции СРО.

В других вариантах осуществления выходящий поток синтез-газа 15 из зоны реакции СРО можно дополнительно обрабатывать перед использованием выходящего потока синтез-газа 15 из зоны реакции СРО в последующем процессе, таком как получение метанола. Выходящий поток синтез-газа 15 из зоны реакции СРО можно обрабатывать для его обогащения содержанием H_2 ; например, путем введения в контакт выходящего потока синтез-газа 15 из зоны реакции СРО с дополнительным (например, добавочным) H_2 (например, потоком 73 H_2 , дополнительно описанным в данном документе ниже).

Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, хотя выходящий поток синтез-газа 15 из зоны реакции СРО может отличаться молярным отношением H_2/CO более приблизительно 1,8, что может подходить для синтеза метанола, выходящий поток синтез-газа 15 из зоны реакции СРО можно обрабатывать для дополнительного увеличения содержания в нем H_2 . Кроме того, как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, выходящий поток синтез-газа 15 из зоны реакции СРО можно подвергать минимальной обработке, такой как извлечение непрореагировавших углеводородов, разбавителя, воды и так далее, без существенного изменения молярного отношения H_2/CO в выходящем потоке синтез-газа 15 из зоны реакции СРО. Например, воду можно конденсировать и отделять от выходящего потока синтез-газа 15 из зоны реакции СРО, например, в конденсаторе.

В одном варианте осуществления способ, раскрытый в данном документе, может дополнительно включать (i) извлечение по меньшей мере части непрореагировавших углеводородов (например, непрореагировавших первых углеводородов, необязательно непрореагировавшего метана, необязательно непрореагировавших вторых углеводородов) из выходящего потока синтез-газа 15 из зоны реакции СРО для сбора извлекаемых углеводородов и (ii) повторную подачу по меньшей мере части извлекаемых углеводородов в зону 100 реакции СРО. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого

раскрытия, хотя в процессах СРО можно достигнуть достаточно высокой конверсии (например, конверсии, равной или более приблизительно 90%), неизменные углеводороды можно извлекать и снова повторно использовать в зоне 100 реакции СРО. В некоторых вариантах осуществления по меньшей мере часть извлекаемых углеводородов можно использовать в качестве топлива (например, для предварительного нагрева смеси реагентов СРО; для нагрева зоны 600 крекинга) и/или подачи в зону 600 крекинга.

В одном варианте осуществления выходящий поток синтез-газа 15 из зоны реакции СРО может иметь содержание CO_2 менее приблизительно 7 мол.%, приблизительно 6 мол.%, приблизительно 5 мол.%, приблизительно 4 мол.%, приблизительно 3 мол.%, приблизительно 2 мол.% или приблизительно 1 мол.%, альтернативно от приблизительно 0,1 мол.% до приблизительно 7 мол.%, от приблизительно 0,25 мол.% до приблизительно 5 мол.% или от приблизительно 0,5 мол.% до приблизительно 3 мол.%. Например, побочные реакции, отображаемые уравнениями (7) и/или (8), могут приводить к выходящему потоку синтез-газа 15 из зоны реакции СРО, который имеет содержание CO_2 от приблизительно 0,1 мол.% до приблизительно 7 мол.%.

В одном варианте осуществления выходящий поток синтез-газа 15 из зоны реакции СРО может иметь содержание углеводорода менее приблизительно 10 мол.%, приблизительно 7,5 мол.%, приблизительно 5 мол.%, приблизительно 4 мол.%, приблизительно 3 мол.%, приблизительно 2 мол.%, приблизительно 1 мол.%, приблизительно 0,1 мол.% или приблизительно 0,01 мол.%.

Снова со ссылкой на вариант осуществления фиг. 1 способ, раскрытый в данном документе, включает этап подачи в зону 600 крекинга подаваемой смеси 60 для зоны крекинга с образованием потока 63 продуктов зоны крекинга. В некоторых вариантах осуществления поток 63 продуктов зоны крекинга может содержать олефины, такие как этилен, пропен, бутены и тому подобное, или их комбинации, наряду с H_2 и другими углеводородами. Поток 63 продуктов зоны крекинга может дополнительно содержать другие ненасыщенные углеводороды, такие как бутadiен, C_{5-6} олефины, C_{6-8} ароматические углеводороды и так далее. Например, поток 63 продуктов зоны крекинга в дополнение к H_2 может содержать олефины и другие ненасыщенные углеводороды. Зона 600 крекинга может содержать любую подходящую зону крекинга, выполненную с возможностью преобразования насыщенных углеводородов (например, алканов) в олефины. Например, зона 600 крекинга может содержать любую подходящую зону крекинга, выполненную с возможностью преобразования подаваемой смеси 60 для зоны крекинга, содержащей вторые углеводороды (например, насыщенные углеводороды, алканы) в потоке 63 продуктов зоны крекинга, содержащий олефины. Неограничивающие примеры зон крекинга (например, реакторов для крекинга), подходящих для использования в настоящем раскрытии, включают зону термического крекинга (например, реактор для термического крекинга), зону каталитического крекинга (например, реактор для каталитического крекинга), зону парового крекинга (например, реактор для парового крекинга) и тому подобное или их комбинации. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, способы термического крекинга, способы каталитического крекинга, способы парового крекинга и тому подобное или их комбинации известны специалисту в данной области.

Без ограничения теории, крекинг относится к эндотермической реакции, которая преобразует алканы в олефины и H_2 . Как правило, как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, чтобы обеспечить реакцию крекинга, в которой получают олефины, в зону крекинга нужно подавать тепло (например, тепловую энергию). Согласно этому раскрытию по меньшей мере часть тепла Q , которое используют в зоне крекинга, подают в зоне 100 реакции СРО, раскрытой в данном документе. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, технологического тепла из зоны 100 реакции СРО может быть недостаточно для обеспечения всего тепла, необходимого для зоны 600 крекинга. В одном аспекте поток топлива можно сжигать для обеспечения дополнительного тепла, необходимого для зоны 600 крекинга.

В некоторых вариантах осуществления зона крекинга может содержать зону крекинга газовой фазы (например, внутри реактора для крекинга газовой фазы). Например, в вариантах осуществления, где подаваемая смесь 60 для зоны крекинга содержит этан и/или пропан, зона 600 крекинга может содержать зону крекинга газовой фазы. В других вариантах осуществления зона крекинга может содержать зону крекинга жидкой фазы (например, внутри реактора для крекинга жидкой фазы). Например, в вариантах осуществления, где подаваемая смесь 60 для зоны крекинга содержит C_{4+} углеводороды, такие как бутаны, фракции нефти (например, сырье нефти) и тому подобное или их комбинации; зона 600 крекинга может содержать зону крекинга жидкой фазы.

В одном варианте осуществления вторые углеводороды, подходящие для подачи в зону 600 крекинга, раскрытую в данном документе, могут содержать насыщенные углеводороды, такие как алканы. Неограничивающие примеры вторых углеводородов, подходящих для подачи в зону крекинга, раскрытую в данном документе, могут включать алканы, этан, пропан, бутаны, нефть и тому подобное или их комбинации. В некоторых вариантах осуществления первые углеводороды и вторые углеводороды могут быть одинаковыми. Например, подаваемую смесь нефти можно вводить в зону 600 крекинга, а также в зону 100 реакции СРО. В других вариантах осуществления первые углеводороды и вторые углеводороды могут быть разными. В качестве другого примера, этан (например, вторые углеводороды) можно вводить в зону 600 крекинга, а метан (например, первые углеводороды) можно вводить в зону 100 реакции СРО.

Как будет описано далее со ссылкой на варианты осуществления фиг. 2А-2С, в вариантах осуществления общий корпус 150 содержит как зону 100 реакции СРО (так что катализатор СРО находится внутри общего корпуса 150), так и зону 600 крекинга. В вариантах осуществления общий корпус 150 дополнительно содержит расположенный в нем реактор для крекинга, причем реактор для крекинга отличается внешней поверхностью реактора для крекинга и внутренней поверхностью реактора для крекинга, и при этом внутренняя поверхность реактора для крекинга образует зону 600 крекинга. В вариантах осуществления реактор для крекинга содержит одну или несколько труб (или "спиралей") 601, находящихся внутри общего корпуса 150, а нагревание зоны 600 крекинга включает нагревание вторых углеводородов внутри одной или нескольких труб 601, находящихся внутри общего корпуса 150. Как представлено в одном варианте осуществления фиг. 2А, в вариантах осуществления катализатор СРО зоны 100 реакции СРО расположен над одной или несколькими трубами 601. Как представлено в одном варианте осуществления фиг. 2В, в вариантах осуществления катализатор СРО зоны 100 реакции СРО расположен под одной или несколькими трубами 601. Как представлено в одном варианте осуществления фиг. 2С, в вариантах осуществления катализатор СРО зоны 100 реакции СРО расположен вокруг одной или нескольких труб и/или на одной или нескольких трубах 601. Таким образом, в вариантах осуществления катализатор СРО находится внутри общего корпуса, а катализатор СРО расположен над одной или несколькими трубами 601, под одной или несколькими трубами 601, вокруг одной или нескольких труб 601, на одной или нескольких трубах 601 или в их комбинациях.

В вариантах осуществления общий корпус 150 дополнительно содержит печную зону, причем поток топлива можно сжигать в печной зоне, обеспечивая дополнительное тепло для эндотермической реакции крекинга. В вариантах осуществления нагревание зоны 600 крекинга включает нагревание подаваемой смеси 60 для зоны крекинга внутри реактора для крекинга, находящегося внутри общего корпуса 150. В вариантах осуществления внешняя поверхность реактора для крекинга не контактирует с катализатором СРО (например, конфигурация фиг. 2А). В вариантах осуществления зона 100 реакции СРО и зона 600 крекинга примыкают друг к другу, и зона 100 реакции СРО и зона 600 крекинга не перекрываются в пространстве (например, конфигурация фиг. 2А). В вариантах осуществления по меньшей мере часть внешней поверхности реактора для крекинга контактирует с катализатором СРО (например, конфигурация фиг. 2В-2С). В вариантах осуществления общий корпус 150 содержит расположенный в нем слой катализатора СРО, причем слой катализатора СРО содержит катализатор СРО, а по меньшей мере часть реактора для крекинга находится внутри слоя катализатора СРО (например, конфигурация фиг. 2В). В вариантах осуществления слой катализатора СРО покрывает по меньшей мере часть внешней поверхности реактора для крекинга (например, конфигурация фиг. 2С). В вариантах осуществления слой катализатора СРО имеет толщину, меньшую или равную приблизительно 500, 400, 300, 200 или 100 микрометров (мкм).

Для введения смеси 10 реагентов СРО в зону 100 реакции СРО можно использовать клапан управления потоком, и/или клапан управления потоком можно использовать для введения в зону 600 крекинга подаваемой смеси 60 для зоны крекинга. Поток подаваемой смеси 60 для зоны крекинга можно регулировать с помощью заданной температуры зоны 100 реакции СРО. Если температура зоны 100 реакции СРО превышает заданную температуру, поток подаваемой смеси 60 для зоны крекинга можно увеличить посредством клапана управления потоком в подаваемой смеси 60 для зоны крекинга, обеспечивая повышенное удаление тепла из зоны 100 реакции СРО (например, из слоя катализатора СРО зоны 100 реакции СРО), посредством чего температуру зоны 100 реакции СРО можно вернуть к заданной температуре СРО. Если температура зоны 100 реакции СРО ниже заданной температуры зоны 100 реакции СРО, клапан управления потоком в подаваемой смеси 60 для зоны крекинга можно закрыть, для уменьшения или прекращения потока подаваемой смеси 60 для зоны крекинга в зону 600 крекинга. Таким образом, можно предотвратить потенциальный выход из зоны 100 реакции СРО, и в вариантах осуществления в зоне 100 реакции СРО можно поддерживать почти изотермические условия. В вариантах осуществления используют множество труб реактора для крекинга, так что один набор труб для крекинга (например, одна зона крекинга) может работать в режиме крекинга, тогда как другой - в режиме коксоудаления. Трубы 601 могут иметь размер в зависимости от производительности окисления (например, скорости потока смеси 10 реагентов СРО) зоны 100 реакции СРО. В вариантах осуществления зона 600 крекинга отличается температурой в зоне крекинга в диапазоне от приблизительно 400°C до приблизительно 1200°C, от приблизительно 600°C до приблизительно 1100°C, от приблизительно 600°C до приблизительно 850°C или меньшей или равной приблизительно 1200, 1100, 1000, 900, 800, 700, 600, 500 или 400°C.

Поток 63 продуктов зоны крекинга можно дополнительно подвергать дополнительным процессам очистки или сепарации, например, для извлечения одного или нескольких компонентов. В вариантах осуществления разделительную установку можно использовать для отделения потока 73 H₂, потока 82 непрореагировавших углеводородов (например, непрореагировавших вторых углеводородов) и потока 81 олефинов от потока 63 продуктов зоны крекинга. В вариантах осуществления разделительная установка может содержать блок разделения газа и жидкости, блок адсорбции при переменном давлении (PSA), блок мембранной сепарации, блок криогенного разделения, блок разделения с масляным скруббером,

блок разделения по размеру или их комбинации. Как представлено в одном варианте осуществления фиг. 1, разделительная установка может содержать второй блок 700 регенерации и/или сепаратор 800 H₂. В вариантах осуществления способ, таким образом, дополнительно включает разделение по меньшей мере части потока 63 продуктов зоны крекинга на поток 73 H₂ и поток 74 углеводородов (поток HC), причем поток 74 HC содержит олефины и непрореагировавшие углеводороды. Второй блок 700 регенерации H₂ выполнен с возможностью отделения потока 73 H₂ от потока 74 HC. Поток 74 HC имеет большую концентрацию олефинов (например, этилена, а также пропена, бутенов и так далее), метана и непрореагировавших вторых углеводородов (например, алканов, этана, пропана, бутанов, нефти и тому подобное или их комбинации), чем поток 63 продуктов зоны крекинга, в то время как поток 73 H₂ имеет большую концентрацию H₂, чем поток 63 продуктов зоны крекинга. В некоторых вариантах осуществления второй блок 700 регенерации H₂ может содержать любой подходящий блок разделения, который выполнен с возможностью разделения потока 63 продуктов зоны крекинга на поток 73 H₂ и поток 74 HC. Например, во втором блоке 700 регенерации H₂ можно использовать разделение газа и жидкости, дистилляцию, криогенную дистилляцию, экстрактивную дистилляцию, селективную адсорбцию, селективную абсорбцию и тому подобное или их комбинации. В вариантах осуществления второй блок 700 регенерации H₂ может содержать сепаратор газа и жидкости, дистилляционную колонну, криогенную дистилляционную колонну, тарельчатую и/или насадочную разделительную колонну, компрессор, теплообменник, башню охлаждения, блок PSA и так далее. В вариантах осуществления второй блок 700 регенерации H₂ содержит PSA. В вариантах осуществления PSA второго блока 700 регенерации H₂ и первого блока 500 регенерации H₂ (дополнительно описано в данном документе ниже) представляют собой одинаковые PSA.

В одном варианте осуществления, например, как представлено на фиг. 1, по меньшей мере часть 63 а потока 63 продуктов зоны крекинга можно вводить во второй блок 700 регенерации H₂ (например, разделительную установку газа и жидкости, блок PSA, блок мембранной сепарации, блок криогенного разделения и тому подобное или их комбинации) для дополнительного увеличения содержания H₂ потока 63 продуктов зоны крекинга; например, для извлечения H₂ из потока 63 продуктов зоны крекинга.

В одном варианте осуществления, например, как представлено на фиг. 1, по меньшей мере часть 63b потока 63 продуктов зоны крекинга можно вводить в первый блок 500 регенерации H₂ (например, блок PSA, блок мембранной сепарации, блок криогенного разделения и тому подобное или их комбинации) для дополнительного увеличения содержания H₂ в потоке 63 продуктов зоны крекинга; например, для извлечения H₂ из потока 63 продуктов зоны крекинга. В таком варианте осуществления поток 63 продуктов зоны крекинга можно сжать перед введением в первый блок 500 регенерации H₂. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, контуры получения метанола работают при достаточно повышенных давлениях (например, приблизительно 70 бар избыточного давления - 100 бар избыточного давления) и в связи с этим потоки (например, по меньшей мере часть 63b потока 63 продуктов зоны крекинга), которые вводят в контур реакции метанола, нужно сжимать для соответствия требованиям к давлению в контуре получения метанола.

В некоторых вариантах осуществления первый блок 500 регенерации H₂ и второй блок 700 регенерации H₂ могут представлять собой или содержать одинаковый блок регенерации H₂ (например, одинаковый PSA). В других вариантах осуществления первый блок 500 регенерации H₂ и второй блок 700 регенерации H₂ могут представлять собой или содержать разные блоки регенерации H₂ (например, разные PSA).

В некоторых вариантах осуществления по меньшей мере часть 63 а потока 63 продуктов зоны крекинга можно разделять на поток 73 H₂ и поток 74 HC во втором блоке 700 регенерации H₂. Поток 73 H₂ содержит по меньшей мере часть H₂ потока 63 продуктов зоны крекинга и необязательно углеводороды (например, углеводороды, которые присутствовали в потоке 63 продуктов зоны крекинга, такие как олефины (например, этилен), непрореагировавшие вторые углеводороды (например, этан, пропан, бутаны, нефтя)). Поток 74 HC содержит по меньшей мере часть углеводородов (например, олефинов (например, этилена), непрореагировавшие вторые углеводороды (например, этан, пропан, бутаны, нефтя)) потока 63 продуктов зоны крекинга и необязательно H₂. В одном аспекте концентрация H₂ в потоке 73 H₂ больше концентрации H₂ в потоке 63 продуктов зоны крекинга. В одном аспекте концентрация углеводородов в потоке 74 HC больше концентрации углеводородов в потоке 63 продуктов зоны крекинга.

В вариантах осуществления второй блок 700 регенерации H₂ содержит блок разделения с масляным скруббером и блок разделения по размеру. Такой второй блок 700 регенерации H₂ может дополнительно содержать кулер, сепаратор газа и жидкости, регенератор масла и/или низкотемпературный конденсатор. Например, в одном варианте осуществления фиг. 3 второй блок 700' регенерации H₂ содержит кулер C1, сепаратор 710 газа и жидкости, блок 720 разделения с масляным скруббером, регенератор 730 масла, низкотемпературный конденсатор 740 и блок 750 разделения по размеру. В таких вариантах осуществления потока 63 продуктов зоны крекинга или по меньшей мере его часть 63 а (например, содержащая продукты крекинга (например, олефины), непрореагировавшие углеводороды, такие как непрореагировавшие вторые углеводороды, H₂ и так далее), можно очищать в блоке 720 разделения с масляным скруббером. Поток продуктов зоны крекинга или его часть (63/63а) можно охлаждать в кулере C1 (например, до температуры, меньшей или равной приблизительно 100°C, альтернативно меньшей или равной прибли-

зительно 80°C, альтернативно меньшей или равной приблизительно 60°C, альтернативно от приблизительно 20°C до приблизительно 100°C, альтернативно от приблизительно 30°C до приблизительно 80°C или альтернативно от приблизительно 40°C до приблизительно 60 °C), обеспечивая охлажденный поток 701 продуктов зоны крекинга. Охлажденный поток 701 продуктов зоны крекинга можно вводить в сепаратор 710 газа и жидкости, причем поток 711 жидкости можно отделить от охлажденного потока 701 продуктов зоны крекинга, обеспечивая обезвоженный потока продуктов зоны крекинга 712.

Сепаратор 710 газа и жидкости второго блока 700/700' регенерации H₂ может содержать любой подходящий сепаратор газа и жидкости, выполненный с возможностью разделения охлажденного потока 701 продуктов зоны крекинга на поток 711 жидкости, содержащий воду и обезвоженный поток 712 продуктов зоны крекинга, имеющий пониженное содержание воды относительно содержания в охлажденном потоке 701 продуктов зоны крекинга. Например, сепаратор 710 газа и жидкости может содержать парожидкостной сепаратор, испарительный барабан, отбойный барабан, отбойный котел, всасывающий барабан компрессора и так далее. Поток 711 жидкости можно извлекать из сепаратора 710 газа и жидкости в виде нижнего потока. Поток 711 жидкости, извлекаемый из сепаратора 710 газа и жидкости, может содержать воду, C₅₊ углеводороды, такие как пентан, пентены, гексаны, гексены, бензен, толуен, ксилен и тому подобное или их комбинации. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, поток 711 жидкости, извлекаемый из сепаратора 710 газа и жидкости, может дополнительно содержать следовые количества C₄ углеводородов, таких как бутаны, бутены, бутадиеи и так далее. Обезвоженный поток 712 продуктов зоны крекинга может содержать менее приблизительно 5 мол.%, приблизительно 4 мол.%, приблизительно 3 мол.%, приблизительно 2 мол.%, приблизительно 1 мол.%, приблизительно 0,5 мол.%, приблизительно 0,1 мол.%, приблизительно 0,05 мол.% или приблизительно 0,01 мол.% воды в дополнение к углеводородам-продуктам зоны крекинга (например, C₂, C₃ и C₄ углеводородам, с некоторыми необязательными следовыми количествами C₅ углеводородов), включая олефины, метан, этан, пропан, непрореагировавшие вторые углеводороды, H₂, CO и/или CO₂. В вариантах осуществления (например, в которых поток 63/63а продуктов зоны крекинга не содержит значительных количеств воды) кулер C1 и/или сепаратор 710 газа и жидкости может отсутствовать во втором блоке 700/700' регенерации H₂.

В некоторых аспектах поток 711 жидкости можно дополнительно вводить в сепаратор для разделения жидкостей, причем сепаратор для разделения жидкостей может представлять собой любой подходящий сепаратор для разделения жидкостей, выполненный с возможностью разделения потока 711 жидкости на поток водной фазы, содержащий воду, и поток нефтяной фазы, содержащий углеводороды. Например, сепаратор для разделения жидкостей может содержать горизонтальный резервуар гравитационного осаждения, вертикальный резервуар гравитационного осаждения, осаждающий резервуар, мембранный сепаратор и тому подобное или их комбинации. В некоторых аспектах поток водной фазы может содержать воду и следы C₄ углеводородов, таких как бутаны, бутены, бутадиеи и тому подобное или их комбинации. Поток нефтяной фазы может содержать C₅₊ углеводороды, такие как пентан, пентены, гексаны, гексены, бензен, толуен, ксилен и тому подобное или их комбинации; и следы воды и/или C₄ углеводородов, таких как бутаны, бутены, бутадиеи и так далее.

В некоторых аспектах сепаратор 710 газа и жидкости может представлять собой сепаратор газа и нескольких жидкостей. Сепаратор газа и нескольких жидкостей может представлять собой любой подходящий сепаратор газа и нескольких жидкостей, выполненный с возможностью разделения охлажденного потока 701 продуктов зоны крекинга на обезвоженный поток 712 продуктов зоны крекинга, поток водной фазы, содержащий воду, и поток нефтяной фазы, содержащий углеводороды. Например, сепаратор газа и нескольких жидкостей может представлять собой сепаратор газа и жидкости (например, парожидкостной сепаратор, испарительный барабан, отбойный барабан, отбойный котел, всасывающий барабан компрессора и так далее) в сочетании с сепаратором для разделения жидкостей (например, горизонтальным резервуаром гравитационного осаждения, вертикальным резервуаром гравитационного осаждения, осаждающим резервуаром, мембранным сепаратором и тому подобное или их комбинациями). Обезвоженный поток 712 продуктов зоны крекинга, извлекаемый из сепаратора газа и нескольких жидкостей, может содержать менее приблизительно 5 мол.%, приблизительно 4 мол.%, приблизительно 3 мол.%, приблизительно 2 мол.%, приблизительно 1 мол.%, приблизительно 0,5 мол.%, приблизительно 0,1 мол.%, приблизительно 0,05 мол.% или приблизительно 0,01 мол.% воды в дополнение к углеводородам-продуктам зоны крекинга, включая олефины, метан, этан, пропан, непрореагировавшие вторые углеводороды, H₂, CO и/или CO₂. Поток водной фазы, извлекаемый из сепаратора газа и нескольких жидкостей, может содержать воду и следы C₄ углеводородов, таких как бутаны, бутены, бутадиеи и тому подобное или их комбинации. Поток нефтяной фазы, извлекаемый из сепаратора газа и нескольких жидкостей, может содержать C₅₊ углеводороды, такие как пентан, пентены, гексаны, гексены, бензен, толуен, ксилен и тому подобное или их комбинации; и следы воды и/или C₄ углеводородов, таких как бутаны, бутены, бутадиеи и так далее.

Внутри блока 720 разделения с масляным скруббером поток 63/63а продуктов зоны крекинга или обезвоженный поток 712 продуктов зоны крекинга вводят в контакт со скрубберным маслом в потоке

733 нефти, обеспечивая содержащий водород поток 722 и очищенный поток 721 нефти, содержащий отработанное масло (например, скрубберное масло и C_{2+} углеводороды, вычищенные из потока 63/63а продуктов зоны крекинга или обезвоженный поток 712 продуктов зоны крекинга), введенное в него. Содержащий водород поток 722 может содержать следовые количества C_{2+} углеводородов, наряду с H_2 , CH_4 , CO и CO_2 .

Регенератор 730 масла можно использовать для отделения потока 731 регенерированного масла от потока 74 углеводородов, содержащего продукты крекинга, включая олефины и непрореагировавшие углеводороды (например, непрореагировавшие вторые углеводороды). Поток 731 регенерированного масла можно снова вводить в блок 720 разделения с масляным скруббером, например, посредством потока 733 нефти.

Оставшиеся углеводороды можно извлекать из содержащего водород потока 722, обеспечивая поток 73 H_2 . Например, в вариантах осуществления содержащий водород поток 722 можно подвергать воздействию низкой температуры (например, меньшей или равной приблизительно $10^\circ C$, альтернативно меньшей или равной приблизительно $5^\circ C$, альтернативно меньшей или равной приблизительно $0^\circ C$, альтернативно от приблизительно $-40^\circ C$ до приблизительно $10^\circ C$, альтернативно от приблизительно $-32^\circ C$ до приблизительно $5^\circ C$ или альтернативно от приблизительно $-20^\circ C$ до приблизительно $0^\circ C$) с конденсацией в низкотемпературном конденсаторе 740 для отделения потока 742 C_{2+} от содержащего водород потока 741 с пониженным содержанием C_{2+} . Содержащий водород поток 741 с пониженным содержанием C_{2+} можно разделить по размеру в блоке 750 разделения по размеру, обеспечивая поток 73 H_2 и другой поток 752 C_{2+} . Низкотемпературный конденсатор 740 и блок 750 разделения по размеру могут представлять собой любой низкотемпературный конденсатор и блок разделения по размеру, известные специалистам в данной области и с помощью этого раскрытия, для использования с целью обеспечения разделения потоков 742 и 752 C_{2+} , соответственно. Например, блок 750 разделения по размеру может содержать любое подходящее количество блоков разделения по размеру, такое как 1, 2, 3, 4, 5 или более блоков разделения по размеру. В вариантах осуществления потоки 742 и/или 752 C_{2+} можно объединить с потоком 74 НС, например, перед последующей обработкой и/или использованием потока 74 НС.

В одном варианте осуществления поток 74 НС можно дополнительно подвергнуть одному или нескольким этапам разделения для извлечения олефинов. Например, этилен можно извлекать из потока 74 НС, причем этилен можно дополнительно использовать, например, в процессе полимеризации. В одном варианте осуществления по меньшей мере часть 74а потока 74 НС вводят в сепаратор 800, который выполнен с возможностью разделения по меньшей мере части 74а потока 74 НС на поток 81 олефинов, причем поток 81 олефинов содержит по меньшей мере часть олефинов в потоке 74 НС (например, этилен, пропилен, бутены), и поток 82 непрореагировавших углеводородов, причем поток 82 непрореагировавших углеводородов содержит по меньшей мере часть непрореагировавших углеводородов (например, вторых углеводородов) в потоке 74 НС. В вариантах осуществления поток 81 олефинов может содержать олефины, такие как этилен и/или пропилен. В одном варианте осуществления поток 82 непрореагировавших углеводородов может содержать метан, этан, пропан и тому подобное или их комбинации. В некоторых аспектах поток 82 непрореагировавших углеводородов может дополнительно содержать следовые количества H_2 , CO_2 , CO и тому подобное или их комбинации. Сепаратор 800 может осуществлять разделение посредством любого подходящего метода разделения, такого как, без ограничения, дистилляция, криогенная дистилляция, экстрактивная дистилляция, селективная адсорбция, селективная абсорбция и тому подобное или их комбинации.

Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, состав потока 63 продуктов зоны крекинга, состав потока 74 НС, состав потока 82 непрореагировавших углеводородов и состав потока 81 олефинов все зависят от множества факторов, таких как состав подаваемой смеси 60 для зоны крекинга, тип зоны 600 крекинга, условия эксплуатации для зоны 600 крекинга и так далее.

В вариантах осуществления способ согласно раскрытию включает повторную подачу по меньшей мере части потока 74 НС, по меньшей мере части потока 742 C_{2+} , по меньшей мере части потока 752 C_{2+} и/или по меньшей мере части потока 82 непрореагировавших углеводородов в зону 600 крекинга и/или в зону 100 реакции СРО.

В вариантах осуществления по меньшей мере часть потока 82 непрореагировавших углеводородов вводят в зону 600 крекинга, по меньшей мере часть потока 82 непрореагировавших углеводородов вводят в зону 100 реакции СРО, по меньшей мере часть потока 82 непрореагировавших углеводородов используют в качестве топлива для нагрева зоны 600 крекинга (например, вводят в печь внутри общего корпуса 150), и/или по меньшей мере часть потока 82 непрореагировавших углеводородов используют в качестве топлива для нагрева смеси 10 реагентов СРО.

В одном варианте осуществления по меньшей мере часть потока 74 НС можно подавать в зону 100 реакции СРО, например, посредством смеси 10 реагентов СРО. В одном варианте осуществления по меньшей мере часть потока 74 НС можно использовать в качестве топлива (например, для предварительного нагрева смеси реагентов СРО; для нагрева зоны 600 крекинга) и/или для подачи в зону 600 крекинга. Поток 74 НС может обеспечить дополнительные (например, добавочные) углеводороды для ввода в

реакцию СРО в зоне 100 реакции СРО.

В вариантах осуществления, где часть 82 непрореагировавших углеводородов и/или часть потока 74 НС вводят в зону 100 реакции СРО, М-отношение и/или молярное отношение H_2/CO синтез-газа 15 может быть больше М-отношения и/или молярного отношения H_2/CO , соответственно, синтез-газа, полученного с помощью другого аналогичного способа, в котором смесь реагентов СРО подают в зону 100 реакции СРО без части 82 непрореагировавших углеводородов и/или потока 74 НС. В вариантах осуществления по меньшей мере часть потока 74 углеводородов и/или по меньшей мере часть 82 непрореагировавших углеводородов можно использовать в качестве топлива (например, для предварительного нагрева смеси 10 реагентов СРО; для нагрева зоны 600 крекинга) и/или подачи в зону 600 крекинга.

В одном варианте осуществления по меньшей мере часть 82 непрореагировавших углеводородов и/или по меньшей мере часть потока 74 НС можно повторно подавать в зону 600 крекинга, например, посредством подаваемой смеси 60 для зоны крекинга. В одном варианте осуществления по меньшей мере часть 82 непрореагировавших углеводородов и/или по меньшей мере часть потока 74 НС можно использовать в качестве топлива, например, для нагревания зоны 600 крекинга и/или предварительного нагревания смеси 10 реагентов СРО. В качестве некоторых крекинг-установок (например, зон 600 крекинга) можно иметь максимальный предел подаваемой смеси олефинов (например, 5, 4, 3, 2 или 1 мас.%), когда по меньшей мере часть потока 74 НС повторно подают в зону 600 крекинга посредством подаваемой смеси 60 для зоны крекинга, по меньшей мере повторно подаваемую часть выбирают так, чтобы поддерживать содержание олефинов в подаваемой смеси 60 для зоны крекинга ниже указанного максимального предела подаваемой смеси олефинов.

В одном варианте осуществления по меньшей мере часть потока 73 H_2 можно ввести в контакт по меньшей мере с частью выходящего потока синтез-газа 15 из зоны реакции СРО с образованием обогащенного водородом синтез-газа 16, например, как представлено на фиг. 1. Молярное отношение H_2/CO обогащенного водородом синтез-газа 16 больше молярного отношения H_2/CO выходящий поток синтез-газа 15 из зоны реакции СРО. М-отношение обогащенного водородом синтез-газа 16 больше М-отношения выходящего потока синтез-газа 15 из зоны реакции СРО.

Обогащенный водородом синтез-газ 16, раскрытый в данном документе, может отличаться молярным отношением H_2/CO более приблизительно 1,7, приблизительно 1,8, приблизительно 1,9, приблизительно 2,0, приблизительно 2,1, приблизительно 2,2, приблизительно 2,3, приблизительно 2,4 или приблизительно 2,5. В одном варианте осуществления обогащенный водородом синтез-газ 16, раскрытый в данном документе, может отличаться М-отношением, равным или более приблизительно 1,8, альтернативно равным или более приблизительно 2,0, альтернативно равным или более приблизительно 2,1, альтернативно более приблизительно 2,2, альтернативно более приблизительно 2,3, альтернативно более приблизительно 2,4, альтернативно более приблизительно 2,5, альтернативно от приблизительно 1,8 до приблизительно 2,5, альтернативно от приблизительно 1,8 до приблизительно 2,4, альтернативно от приблизительно 1,9 до приблизительно 2,3 или альтернативно от приблизительно 2,0 до приблизительно 2,2.

В одном варианте осуществления обогащенный водородом синтез-газ 16, раскрытый в данном документе, может содержать CO_2 в количестве менее приблизительно 7 мол.%, приблизительно 6 мол.%, 5 мол.%, приблизительно 4 мол.%, приблизительно 3 мол.%, приблизительно 2 мол.% или приблизительно 1 мол.%, альтернативно от приблизительно 0,1 мол.% до приблизительно 7 мол.%, от приблизительно 0,25 мол.% до приблизительно 5 мол.% или от приблизительно 0,5 мол.% до приблизительно 3 мол.%. Количество CO_2 в обогащенном водородом синтез-газе 16 может быть меньше количества CO_2 в синтез-газе 15. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, поток 73 H_2 , извлекаемого из зоны 600 крекинга может иметь пониженное содержание CO_2 по сравнению с выходящим потоком из зоны 100 реакции СРО. Следовательно, объединение потока 73 H_2 , извлекаемого из зоны 600 крекинга, с выходящим потоком синтез-газа 15 из зоны 100 реакции СРО может привести к потоку с пониженным содержанием CO_2 по сравнению с выходящим потоком синтез-газа 15 из зоны 100 реакции СРО.

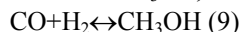
В одном варианте осуществления обогащенный водородом синтез-газ 16, раскрытый в данном документе, может содержать углеводороды в количестве менее приблизительно 5 мол.%, приблизительно 4 мол.%, приблизительно 3 мол.%, приблизительно 2 мол.%, приблизительно 1 мол.%, приблизительно 0,1 мол.% или приблизительно 0,01 мол.%. Количество углеводородов в обогащенном водородом синтез-газе 16 может быть меньше количества углеводородов в выходящем потоке синтез-газа 15 из зоны реакции СРО. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, поток 73 H_2 , извлекаемый из зоны 600 крекинга, может иметь пониженное содержание углеводородов по сравнению с выходящим потоком синтез-газа 15 из зоны 100 реакции СРО. Следовательно, объединение потока 73 H_2 , извлекаемого из зоны 600 крекинга, с выходящим потоком синтез-газа 15 из зоны 100 реакции СРО может привести к обогащенному водородом потоку 16 синтез-газа с пониженным содержанием углеводородов по сравнению с выходящим потоком синтез-газа 15 из зоны 100 реакции СРО.

В вариантах осуществления, где синтез-газ (например, синтез-газ 15; обогащенный H_2 синтез-газ 16) отличается М-отношением от приблизительно 1,8 до приблизительно 2,2, синтез-газ можно дополнительно использовать для получения метанола.

В одном варианте осуществления способ получения метанола, раскрытый в данном документе, мо-

жет включать этап введения по меньшей мере части синтез-газа 15 и/или по меньшей мере части обогащенного водородом синтез-газа 16 в реактор 200 метанола с образованием выходящего из реактора потока 30 метанола; причем выходящий из реактора поток 30 метанола содержит метанол, воду, H_2 , CO , CO_2 и углеводороды. Реактор 200 метанола может представлять собой любой реактор, подходящий для реакции синтеза метанола из CO и H_2 , такой как, например, реактор со струйным течением, реактор с псевдоожиженным слоем, шламовой реактор, петлевой реактор, охлаждаемый мультитрубчатый реактор и тому подобное или их комбинации.

Как правило, CO и H_2 можно преобразовывать в CH_3OH , например, как представлено в уравнении (9):



CO_2 и H_2 также можно преобразовывать в метанол, например, как представлено в уравнении (10):



Без ограничения теорией, чем ниже содержание CO_2 синтез-газа, тем ниже количество воды, получаемой в реакторе 200 метанола. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, синтез-газ, получаемый с помощью SMR, имеет достаточно высокое содержание H_2 (по сравнению с содержанием H_2 в синтез-газе, полученном с помощью CPO), и синтез-газ с повышенным содержанием H_2 может способствовать преобразованию CO_2 в метанол, например, как представлено в уравнении (10), что, в свою очередь, может приводить к повышенному содержанию воды в потоке неочищенного метанола (например, потоке 40 неочищенного метанола).

Синтез CH_3OH из CO , CO_2 и H_2 представляет собой каталитический процесс, и его наиболее часто проводят в присутствии катализаторов на основе меди. Реактор 200 метанола может содержать катализатор получения метанола, такой как любой подходящий коммерческий катализатор, используемый для синтеза метанола. Неограничивающие примеры катализаторов получения метанола, подходящих для использования в реакторе 200 метанола в настоящем раскрытии, включают Cu , Cu/ZnO , Cu/ThO_2 , $Cu/Zn/Al_2O_3$, $Cu/ZnO/Al_2O_3$, Cu/Zr и тому подобное ИЛИ ИХ комбинации.

В одном варианте осуществления способ получения метанола, раскрытый в данном документе, может включать этап разделения по меньшей мере части выходящего потока 30 из реактора метанола на поток 40 неочищенного метанола и поток 50 водяного пара; причем поток 40 неочищенного метанола содержит метанол и воду; причем поток 50 водяного пара содержит H_2 , CO , CO_2 и углеводороды (например, первые углеводороды и/или вторые углеводороды), выходящий поток 30 из реактора метанола можно разделить на поток 40 неочищенного метанола и поток 50 водяного пара в сепараторе 300 газа и жидкости, таком как парожидкостной сепаратор, испарительный барабан, отбойный барабан, отбойный котел, всасывающий барабан компрессора и так далее.

В одном варианте осуществления способ получения метанола, раскрытый в данном документе, может включать этап разделения по меньшей мере части потока 40 неочищенного метанола в дистилляционной установке 400 на поток 45 метанола и поток 46 воды, причем дистилляционная установка 400 содержит одну или несколько дистилляционных колонн. Поток 46 воды содержит воду и остаточный метанол. Как правило, одна или несколько дистилляционных колонн могут разделять компоненты потока 40 неочищенного метанола на основании точек их кипения. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, чем больше содержание воды в потоке 40 неочищенного метанола, тем больше нужно дистилляционных колонн для очистки метанола.

В одном варианте осуществления способ получения метанола, раскрытый в данном документе, может включать этап разделения по меньшей мере части потока 45 метанола может содержать метанол в количестве, равном или более приблизительно 95 мас.%, приблизительно 97,5 мас.%, приблизительно 99 мас.% или приблизительно 99,9 мас.% в расчете на общую массу потока 45 метанола.

В одном варианте осуществления способ получения метанола, раскрытый в данном документе, может включать этап разделения по меньшей мере части потока 50 водяного пара на поток 51 H_2 и поток 52 остаточного газа, причем поток 51 H_2 содержит по меньшей мере часть H_2 потока 50 водяного пара, и при этом поток 52 остаточного газа содержит CO , CO_2 и углеводороды (например, первые углеводороды и/или вторые углеводороды). Поток 50 водяного пара можно разделить на поток 51 H_2 и поток 52 остаточного газа в первом блоке 500 регенерации H_2 , таком как блок PSA, блок мембранной сепарации, блок криогенного разделения и тому подобное или их комбинации. В некоторых вариантах осуществления по меньшей мере часть 63В потока 63 продуктов зоны крекинга можно вводить в первый блок 500 регенерации H_2 .

В одном варианте осуществления способ получения метанола, раскрытый в данном документе, может включать повторную подачу по меньшей мере части 51а потока 51 H_2 в реактор 200 метанола; например, посредством подаваемой смеси синтез-газа в реактор 200 метанола. В некоторых аспектах по меньшей мере часть 51а потока 51 H_2 можно ввести в контакт по меньшей мере с частью обогащенного водородом синтез-газа 16 для получения потока 21 подаваемой смеси в реактор метанола, причем по меньшей мере часть потока 21 подаваемой смеси в реактор метанола можно вводить в реактор 200 метанола с образованием метанола, в таких аспектах поток 21 подаваемой смеси в реактор метанола может отличаться М-отношением от приблизительно 4 до приблизительно 17, альтернативно от приблизительно 5 до приблизительно 15, альтернативно от приблизительно 6 до приблизительно 12 или альтернативно от приблизительно 7 до приблизительно 10. В некоторых вариантах осуществления можно очищать по

меньшей мере часть потока 52 остаточного газа. В других вариантах осуществления по меньшей мере часть потока 52 остаточного газа можно использовать в качестве топлива, например, для предварительного нагревания смеси 10 реагентов СРО, нагревания зоны 600 крекинга и тому подобное или их комбинации. В других вариантах осуществления по меньшей мере часть 52а потока 52 остаточного газа можно подавать в зону 100 реакции СРО. В других вариантах осуществления по меньшей мере часть 52b потока 52 остаточного газа можно подавать в зону 600 крекинга.

В одном варианте осуществления способ получения метанола и олефинов (например, этилена), раскрытый в данном документе, может включать этапы: (а) подачи смеси реагентов частичного каталитического окисления (СРО) 10 в зону 100 реакции СРО; причем смесь 10 реагентов СРО содержит O_2 , первые углеводороды и необязательно водяной пар; причем зона 100 реакции СРО содержит катализатор СРО; причем по меньшей мере часть смеси 10 реагентов СРО реагирует в почти изотермических условиях посредством экзотермической реакции СРО в зоне 100 реакции СРО с образованием синтез-газа 15; причем почти изотермические условия включают колебание температуры менее приблизительно $\pm 100^\circ C$ по всей зоне 100 реакции СРО и/или ее слою катализатора, и при этом слой катализатора содержит катализатор СРО; причем синтез-газ 15 содержит H_2 , CO , CO_2 , воду и непрореагировавшие первые углеводороды, и при этом синтез-газ 15 отличается М-отношением синтез-газа, причем М-отношение представляет собой молярное отношение, определяемое как $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$; (b) подачи подаваемой смеси 60 для зоны крекинга в зону 600 крекинга, причем подаваемая смесь 60 для зоны крекинга содержит вторые углеводороды (например, этан); причем по меньшей мере часть подаваемой смеси 60 для зоны крекинга подвергается эндотермической реакции крекинга в зоне 600 крекинга с образованием потока 63 продуктов зоны крекинга; причем поток 63 продуктов зоны крекинга содержит олефины (например, этилен), H_2 и непрореагировавшие вторые углеводороды (например, непрореагировавший этан); (с) охлаждения зоны 100 реакции СРО; причем охлаждение зоны 100 реакции СРО включает нагревание зоны 600 крекинга при охлаждении зоны 100 реакции СРО за счет (например, непрямо) теплопередача между зоной 100 реакции СРО и зоной 600 крекинга; и при этом теплопередача между зоной 100 реакции СРО и зоной 600 крекинга обеспечивает почти изотермические условия в зоне 100 реакции СРО; (d) разделения по меньшей мере части потока 63 продуктов зоны крекинга в разделительной установке (например, разделительной установке, содержащей второй блок 700 регенерации и/или сепаратор $800 H_2$) на поток 81 олефинов (например, поток этилена), поток 73 H_2 и поток 82 непрореагировавших углеводородов (например, непрореагировавших вторых углеводородов, непрореагировавшего этана); (е) необязательного введения в контакт по меньшей мере части потока 73 H_2 по меньшей мере с частью синтез-газа 15с образованием обогащенного водородом синтез-газа 16, причем обогащенный водородом синтез-газ 16 отличается М-отношением больше М-отношения синтез-газа 15, и при этом М-отношение обогащенного водородом синтез-газа 16 равно или более приблизительно 1,7; (f) необязательной повторной подачи по меньшей мере части потока 82 непрореагировавших углеводородов (например, непрореагировавшего этана) в зону 600 крекинга на этапе (b); и (g) введения по меньшей мере части синтез-газа 15 и/или по меньшей мере части обогащенного водородом синтез-газа 16 в реактор 200 метанола с образованием метанола. В таком варианте осуществления М-отношение обогащенного водородом синтез-газа 16 может быть равно или более приблизительно 1,8, а молярное отношение H_2/CO обогащенного водородом синтез-газа 16 может быть более приблизительно 2,0. В таком варианте осуществления вторые углеводороды могут содержать этан, зона 600 крекинга может содержать крекинг-установку этана, а олефины могут содержать этилен.

В одном варианте осуществления способ получения синтез-газа и олефинов, раскрытый в данном документе, может предпочтительно отображать улучшения одной или нескольких характеристик способа по сравнению с аналогичным в других отношениях способом, в котором зона реакции СРО не интегрирована с зоной крекинга. В способе, раскрытом в данном документе, предпочтительно можно использовать поток 73 H_2 , отделенный от продукта 63 зоны крекинга, для увеличения содержания H_2 в выходящем потоке синтез-газа 15 из зоны реакции СРО.

Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, поскольку реакция СРО является экзотермической, необходима очень небольшая подача тепла в виде сжигания топлива (например, для предварительного нагревания реагентов в реакционной смеси, которую подают в секция получения синтез-газа) по сравнению с обычной паровой конверсией. В связи с этим в способе получения синтез-газа, раскрытом в данном документе, можно предпочтительно получать меньше CO_2 за счет сжигания топлива по сравнению с паровой конверсией. Кроме того, в способе, раскрытом в данном документе, для нагрева зоны 600 крекинга использована по меньшей мере часть технологического тепла из зоны 100 реакции СРО, предотвращая за счет этого неконтролируемые температуры в зоне 100 реакции СРО (например, в слое катализатора СРО), которые могут приводить к деактивации катализатора. Как будет понятно специалисту в данной области с помощью этого раскрытия, эксплуатация зоны 100 реакции СРО при относительно низком соотношении С/О (например, менее приблизительно 2:1) может приводить к неконтролируемым температурам и, таким образом, удаление тепла из зоны 100 реакции СРО предпочтительно может обеспечить эксплуатацию зоны реакции СРО при относительно низких соотношениях С/О.

В одном варианте осуществления по меньшей мере часть потока 63 продуктов зоны крекинга, пото-

ка 74 НС и/или потока 82 непрореагировавших углеводородов можно предпочтительно смешивать в смесь 10 реагентов СРО таким образом, чтобы полученная смесь 10 реагентов СРО имела содержание H_2 менее приблизительно 20 мол.% или приблизительно 14 мол.%, что обеспечивает использование углеводородов в ней в реакции СРО.

В одном варианте осуществления существующую разделительную установку H_2 (например, первый блок 500 регенерации H_2) в контуре метанола или второй блок 700 регенерации H_2 можно использовать для отделения потока 73 H_2 из потока 63 продуктов зоны крекинга. Поток (потоки) (51, 73) H_2 , извлекаемые из разделительных установок 500, 700 H_2 , предпочтительно можно повторно подавать (51а, 73) во впуск контура метанола, а неизменные углеводороды (например, в потоке 52 остаточного газа, потоке 74 НС и/или потоке 82 непрореагировавших углеводородов) можно предпочтительно повторно подавать в зону 100 реакции СРО (например, посредством трубопроводов 52а, трубопровода, соединяющего с возможностью прохождения текучей среды поток 74 НС с зоной 100 реакции СРО, трубопровода, соединяющего с возможностью прохождения текучей среды поток 82 непрореагировавших углеводородов с зоной 100 реакции СРО, соответственно).

В одном варианте осуществления способ получения синтез-газа и олефинов, раскрытый в данном документе, может предпочтительно включать введение по меньшей мере части 63b потока 63 продуктов зоны крекинга после сжатия в первый блок 500 регенерации H_2 контура метанола. В таком варианте осуществления способ получения синтез-газа и олефинов, раскрытый в данном документе, может предпочтительно включать введение по меньшей мере части 52а остаточного потока 52 из части промывочного потока из первого блока 500 регенерации H_2 в зону 100 реакции СРО посредством смеси 10 реагентов СРО. В таком варианте осуществления углеводороды в потоке 63 продуктов зоны крекинга будут меньше накапливаться или не будут накапливаться в контуре метанола, с уменьшением за счет этого размера оборудования контура метанола. В таком варианте осуществления углеводороды в потоке 63 продуктов зоны крекинга можно предпочтительно преобразовать в синтез-газ в зоне 100 реакции СРО. В таком варианте осуществления вторую установку регенерации H_2 (например, второй блок 700 регенерации H_2) предпочтительно можно удалить. Дополнительные преимущества способов получения синтез-газа, олефинов и/или метанола, раскрытых в данном документе, могут быть очевидны специалисту в данной области, рассматривающему это раскрытие.

Примеры

После описания в целом предмета изобретения приведены следующие примеры в виде конкретных вариантов осуществления раскрытия, чтобы продемонстрировать его практическое использование и преимущества. Понятно, что примеры приведены в качестве иллюстрации, и никоим образом не предназначены для ограничения описания формулы изобретения.

Пример.

В таблице представлен выход в результате крекинга легкого углеводородного сырья посредством обычного способа крекинга (например, способа крекинга газа).

Обычный выход из легкого углеводородного сырья

	Этан (%)	Пропан(%)	Бутан (%)
Выход при однократной конверсии (масс.%)	60	90	95
CO/CO ₂ /H ₂ S	0,20	0,2	0,4
H ₂	3,5	1,5	1,0
C H ₄	4,3	23,8	22,5
C ₂ H ₂	0,2	0,7	0,5
C ₂ H ₄	47,7	36,5	34,5
C ₂ H ₆	40,0	3,2	4,5
C ₃ H ₄	0,05	0,5	0,4
C ₃ H ₆	1,15	14,7	16,5
C ₃ H ₈	0,4	10,0	0,4
C ₄ H ₆	1,4	2,65	3,5
C ₄ H ₈	0,15	1,15	3,2
C ₄ H ₁₀	0,25	n.a	3,4
C ₅₊	0,7	5,1	9,2
Всего	100	100	100
Итоговый выход этилена, включая потоки рециркуляции	80	45,5	38,4

Хотя были показаны и описаны предпочтительные варианты осуществления изобретения, специалист в данной области может сделать его модификации без отклонения от идей этого раскрытия. Варианты осуществления, описанные в данном документе, являются всего лишь иллюстративными и не предназначены для ограничения. Возможно множество вариантов и модификаций изобретения, раскрытых в настоящем документе, которые находятся в пределах объема изобретения.

Многочисленные другие модификации, эквиваленты, и альтернативы станут очевидными для специалистов в данной области техники, как только они полностью оценят приведенное выше раскрытие. Предполагается, что приведенную ниже формулу изобретения следует интерпретировать так, что она охватывает все такие модификации, эквиваленты, альтернативы, где это является применимым. Соответственно, объем правовой защиты настоящего изобретения не ограничен изложенным выше описанием, но ограничен лишь формулой изобретения, которая следует ниже, объем притязаний которой 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 дополнение к подробному описанию настоящего изобретения. Раскрытие всех патентов, патентных заявок и публикаций, цитируемых в настоящем документе, включены в него посредством ссылки.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения синтез-газа и олефинов, включающий

(a) подачу смеси реагентов для частичного каталитического окисления (CPO) в зону реакции CPO; причем смесь реагентов для CPO содержит кислород и первые углеводороды; причем по меньшей мере часть смеси реагентов для CPO реагирует посредством экзотермической реакции CPO в зоне реакции CPO с образованием синтез-газа; причем зона реакции CPO содержит катализатор CPO, и указанный катализатор CPO содержит каталитически активный металл, где каталитически активный металл включает благородный металл, неблагородный металл, редкоземельный элемент, их оксиды или их комбинации; при этом указанный благородный металл выбран из Pt, Rh, Ir, Pd, Ru, Ag и их комбинаций; указанный неблагородный металл выбран из Ni, Co, V, Mo, Fe, Cu и их комбинаций; и указанный редкоземельный элемент выбран из La, Ce, Nd, Eu и их комбинаций; причем синтез-газ содержит водород (H₂), монооксид углерода (CO), диоксид углерода (CO₂), воду и непрореагировавшие первые углеводороды, и при этом синтез-газ отличается М-отношением синтез-газа, причем М-отношение представляет собой молярное отношение, определяемое как (H₂-CO₂)/(CO+CO₂);

(b) подачу подаваемой смеси для зоны крекинга в зону крекинга, причем подаваемая смесь в зону

крекинга содержит вторые углеводороды; причем по меньшей мере часть вторых углеводородов подвергается эндотермической реакции крекинга в зоне крекинга с образованием потока продуктов зоны крекинга; причем первые углеводороды и вторые углеводороды являются одинаковыми или разными; причем поток продуктов зоны крекинга содержит олефины, водород и непрореагировавшие вторые углеводороды; и

(с) охлаждение зоны реакции СРО; причем охлаждение зоны реакции СРО включает нагревание зоны крекинга при охлаждении зоны реакции СРО путем теплопередачи между зоной реакции СРО и зоной крекинга,

причем способ дополнительно включает

(1) разделение по меньшей мере части потока продуктов зоны крекинга на поток водорода и поток углеводородов, причем поток углеводородов содержит олефины и непрореагировавшие углеводороды;

(2) введение в контакт по меньшей мере части потока водорода по меньшей мере с частью синтез-газа с образованием обогащенного водородом синтез-газа, причем обогащенный водородом синтез-газ отличается М-отношением больше М-отношения синтез-газа, и при этом М-отношение обогащенного водородом синтез-газа равно или более приблизительно 1,7.

2. Способ по п.1, причем смесь реагентов для СРО содержит кислород, первые углеводороды и водяной пар.

3. Способ по п.1, причем общий корпус содержит как зону реакции СРО, так и зону крекинга.

4. Способ по п.3, причем общий корпус дополнительно содержит печную зону; причем поток топлива сжигают в печной зоне, обеспечивая дополнительное тепло для эндотермической реакции крекинга.

5. Способ по п.3, причем общий корпус дополнительно содержит расположенный в нем реактор для крекинга, причем реактор для крекинга отличается внешней поверхностью реактора для крекинга и внутренней поверхностью реактора для крекинга, и при этом внутренняя поверхность реактора для крекинга образует зону крекинга.

6. Способ по п.5, в котором нагревание зоны крекинга включает нагревание подаваемой смеси для зоны крекинга внутри реактора для крекинга, находящегося внутри общего корпуса.

7. Способ по п.5, причем реактор для крекинга содержит одну или несколько труб, находящихся внутри общего корпуса; причем нагревание зоны крекинга включает нагревание вторых углеводородов внутри одной или нескольких труб, находящихся внутри общего корпуса; причем катализатор СРО находится внутри общего корпуса; и при этом катализатор СРО расположен над одной или несколькими трубами, под одной или несколькими трубами, вокруг одной или нескольких труб, на одной или нескольких трубах, или в их комбинациях.

8. Способ по п.5:

причем внешняя поверхность реактора для крекинга не контактирует с катализатором СРО;

причем зона реакции СРО и зона крекинга примыкают друг к другу, и при этом зона реакции СРО и зона крекинга не перекрываются в пространстве;

причем по меньшей мере часть внешней поверхности реактора для крекинга контактирует с катализатором СРО;

причем общий корпус содержит расположенный в нем слой катализатора СРО, причем слой катализатора СРО содержит катализатор СРО, и при этом по меньшей мере часть реактора для крекинга находится внутри слоя катализатора СРО; и/или

при этом слой катализатора СРО покрывает по меньшей мере часть внешней поверхности реактора для крекинга.

9. Способ по п.5, в котором вторые углеводороды содержат этан, пропан, бутан, нефть, необязательно метан или их комбинации; и при этом олефины включают этилен.

10. Способ по п.1, в котором зона реакции СРО отличается по меньшей мере одним рабочим параметром СРО, выбранным из группы, состоящей из температуры подаваемой смеси для СРО от приблизительно 25°C до приблизительно 600°C; температуры выходящего потока после СРО от приблизительно 300°C до приблизительно 1600°C; давления СРО от приблизительно 1 бар избыточного давления до приблизительно 90 бар избыточного давления; времени контакта в реакции СРО от приблизительно 0,001 мс до приблизительно 5 с; молярного отношения углерода к кислороду (С/О) в смеси реагентов для СРО от приблизительно 0,5:1 до приблизительно 3:1, причем молярное отношение С/О относится к общему количеству молей углерода (С) углеводородов в смеси реагентов, деленному на общее количество молей кислорода (О₂) в смеси реагентов; молярного отношения водяного пара к углероду (п/у) в смеси реагентов для СРО от приблизительно 0,01:1 до менее приблизительно 2,4:1, причем молярное отношение п/у относится к общему количеству молей воды (Н₂О) в смеси реагентов, деленному на общее количество молей углерода (С) углеводородов в смеси реагентов; и их комбинаций.

11. Способ по п.1, в котором теплопередача между зоной реакции СРО и зоной крекинга обеспечивает почти изотермические условия в зоне реакции СРО, причем почти изотермические условия включают колебание температуры менее приблизительно ±100°C по всей зоне реакции СРО и/или по всему ее слою катализатора, и при этом слой катализатора содержит катализатор СРО.

12. Способ по п.1, в котором первые углеводороды и/или вторые углеводороды содержат метан, этан, пропан, бутаны, нефть, природный газ, жидкости природного газа, попутный газ, устьевой газ, обогащенный газ, парафины, сланцевый газ, сланцевые жидкости, отходящий газ флюид-каталитического крекинга (FCC), технологические газы нефтепереработки, дымовые газы, топливный газ из коллектора топливного газа или их комбинации.

13. Способ по п.1, дополнительно включающий

(3) необязательное введение по меньшей мере части синтез-газа и/или по меньшей мере части обогащенного водородом синтез-газа в реактор метанола с образованием метанола;

(4) необязательное разделение по меньшей мере части потока углеводородов на поток олефинов и поток непрореагировавших углеводородов, причем поток олефинов содержит по меньшей мере часть олефинов в потоке углеводородов, и при этом поток непрореагировавших углеводородов содержит по меньшей мере часть непрореагировавших углеводородов в потоке углеводородов; и

(5) необязательную повторную подачу по меньшей мере части потока углеводородов и/или по меньшей мере части потока непрореагировавших углеводородов в зону крекинга на этапе (b) и/или в зону реакции СРО на этапе (a).

14. Способ получения метанола и этилена, включающий

(a) подачу смеси реагентов для частичного каталитического окисления (СРО) в зону реакции СРО; причем смесь реагентов для СРО содержит кислород и углеводороды; причем зона реакции СРО содержит катализатор СРО, и указанный катализатор СРО содержит каталитически активный металл, где каталитически активный металл включает благородный металл, неблагородный металл, редкоземельный элемент, их оксиды или их комбинации; при этом указанный благородный металл выбран из Pt, Rh, Ir, Pd, Ru, Ag и их комбинаций; указанный неблагородный металл выбран из Ni, Co, V, Mo, Fe, Cu и их комбинаций; и указанный редкоземельный элемент выбран из La, Ce, Nd, Eu и их комбинаций; причем по меньшей мере часть смеси реагентов для СРО реагирует в почти изотермических условиях посредством экзотермической реакции СРО в зоне реакции СРО с образованием синтез-газа; причем почти изотермические условия включают колебание температуры менее приблизительно $\pm 100^\circ\text{C}$ по всей зоне реакции СРО и/или по всему ее слою катализатора, и при этом слой катализатора содержит катализатор СРО; причем синтез-газ содержит водород (H_2), монооксид углерода (CO), диоксид углерода (CO_2), воду и непрореагировавшие углеводороды, и при этом синтез-газ отличается М-отношением синтез-газа, причем М-отношение представляет собой молярное отношение, определяемое как $(\text{H}_2-\text{CO}_2)/(\text{CO}+\text{CO}_2)$;

(b) подачу подаваемой смеси для зоны крекинга в зону крекинга, причем подаваемая смесь в зону крекинга содержит этан; причем по меньшей мере часть этана подвергается эндотермической реакции крекинга в зоне крекинга с образованием потока продуктов зоны крекинга; причем поток продуктов зоны крекинга содержит этилен, водород и непрореагировавший этан;

(c) охлаждение зоны реакции СРО; причем охлаждение зоны реакции СРО включает нагревание зоны крекинга при охлаждении зоны реакции СРО путем теплопередачи между зоной реакции СРО и зоной крекинга; и при этом теплопередача между зоной реакции СРО и зоной крекинга обеспечивает почти изотермические условия в зоне реакции СРО;

(d) разделение по меньшей мере части потока продуктов зоны крекинга в разделительной установке на поток этилена, поток водорода и поток непрореагировавшего этана; и

(e) введение по меньшей мере части синтез-газа и/или по меньшей мере части обогащенного водородом синтез-газа в реактор метанола с образованием метанола,

причем за стадией d) следует стадия d1), предусматривающая введение в контакт по меньшей мере части потока водорода по меньшей мере с частью синтез-газа с образованием обогащенного водородом синтез-газа, причем обогащенный водородом синтез-газ отличается М-отношением больше М-отношения синтез-газа, и при этом М-отношение обогащенного водородом синтез-газа равно или более приблизительно 1,7.

15. Способ по п.14, причем смесь реагентов для СРО содержит кислород, первые углеводороды и водяной пар.

16. Способ по п.14, причем за стадией d1) следует стадия d2), предусматривающая повторную подачу по меньшей мере части потока непрореагировавшего этана в зону крекинга на этапе (b).

17. Способ по п.14, причем общий корпус содержит как зону реакции СРО, так и зону крекинга; причем общий корпус дополнительно содержит печную зону; причем поток топлива необязательно сжигают в печной зоне, обеспечивая дополнительное тепло для эндотермической реакции крекинга; причем корпус дополнительно содержит расположенный в нем реактор для крекинга, причем реактор для крекинга отличается внешней поверхностью реактора для крекинга и внутренней поверхностью реактора для крекинга, и при этом внутренняя поверхность реактора для крекинга образует зону крекинга.

18. Способ по п.17, причем реактор для крекинга содержит одну или несколько труб, находящихся внутри общего корпуса; причем нагревание зоны крекинга включает нагревание этана внутри одной или нескольких труб, находящихся внутри общего корпуса; причем катализатор СРО находится внутри общего корпуса; и при этом катализатор СРО расположен над одной или несколькими трубами, под одной или несколькими трубами, вокруг одной или нескольких труб, на одной или нескольких трубах, или в их

комбинациях.

19. Способ по п.14, в котором разделительная установка содержит блок адсорбции при переменном давлении (PSA), блок мембранной сепарации, блок криогенного разделения, блок разделения с масляным скруббером, блок разделения по размеру или их комбинации.

20. Система получения метанола, содержащая

(а) зону реакции частичного каталитического окисления (СРО), содержащую катализатор СРО, и указанный катализатор СРО содержит каталитически активный металл, где каталитически активный металл включает благородный металл, неблагородный металл, редкоземельный элемент, их оксиды или их комбинации; при этом указанный благородный металл выбран из Pt, Rh, Ir, Pd, Ru, Ag и их комбинаций; указанный неблагородный металл выбран из Ni, Co, V, Mo, Fe, Cu и их комбинаций; и указанный редкоземельный элемент выбран из La, Ce, Nd, Eu и их комбинаций, причем зона реакции СРО выполнена с возможностью реакции по меньшей мере с частью смеси реагентов для СРО, содержащей кислород и первые углеводороды, посредством экзотермической реакции СРО с образованием синтез-газа, содержащего водород (H_2), монооксид углерода (CO), диоксид углерода (CO_2), воду и непрореагировавшие первые углеводороды, причем синтез-газ отличается М-отношением синтез-газа, причем М-отношение представляет собой молярное отношение, определяемое как $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$;

(b) зону крекинга, выполненную с возможностью преобразования по меньшей мере части подаваемой смеси для зоны крекинга, содержащей вторые углеводороды, посредством эндотермической реакции крекинга в потоке продуктов зоны крекинга, содержащий олефины, водород и непрореагировавшие вторые углеводороды; причем первые углеводороды и вторые углеводороды являются одинаковыми или разными;

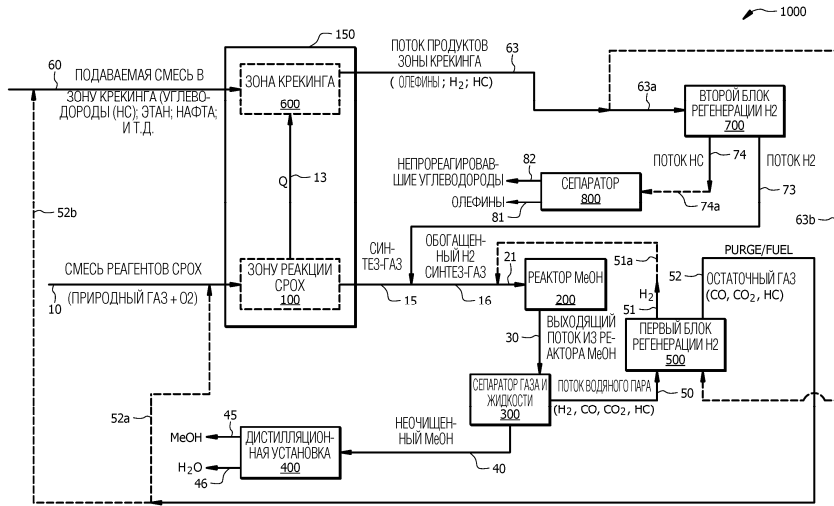
(с) реактор метанола, выполненный с возможностью получения метанола по меньшей мере из части синтез-газа, в котором зона реакции СРО и зона крекинга выполнены таким образом, что непрякая теплопередача между зоной реакции СРО и зоной крекинга обеспечивает охлаждение зоны реакции СРО и нагревание зоны крекинга, и разделительную установку, выполненную с возможностью разделения по меньшей мере части потока продуктов зоны крекинга на поток водорода и поток углеводородов, и (i) трубопровод, соединяющий с возможностью прохождения текучей среды разделительную установку с реактором метанола, посредством чего по меньшей мере часть потока водорода можно ввести в контакт по меньшей мере с частью синтез-газа с образованием обогащенного водородом синтез-газа, по меньшей мере из части которого получают метанол на этапе (с), причем обогащенный водородом синтез-газ отличается М-отношением больше М-отношения синтез-газа, и при этом М-отношение обогащенного водородом синтез-газа равно или более приблизительно 1,7.

21. Система по п.20, причем зона реакции СРО выполнена с возможностью реакции по меньшей мере с частью смеси реагентов для СРО, содержащей кислород, первые углеводороды и пар.

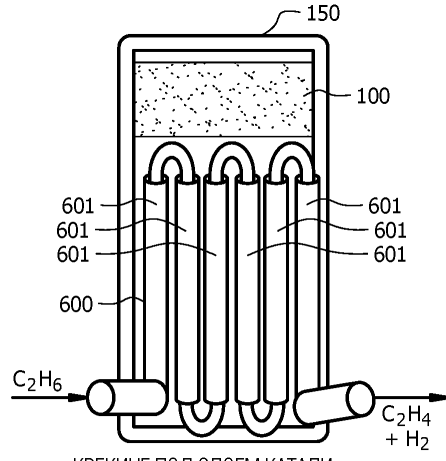
22. Система по п.20, дополнительно содержащая общий корпус, который содержит как зону реакции СРО, так и зону крекинга, причем общий корпус содержит расположенный в нем реактор для крекинга, причем реактор для крекинга содержит одну или несколько труб, находящихся внутри общего корпуса; причем катализатор СРО находится внутри общего корпуса; и при этом катализатор СРО расположен над одной или несколькими трубами, под одной или несколькими трубами, вокруг одной или нескольких труб, на одной или нескольких трубах или в их комбинации.

23. Система по п.20, в которой непрякая теплопередача обеспечивает почти изотермические условия в зоне реакции СРО.

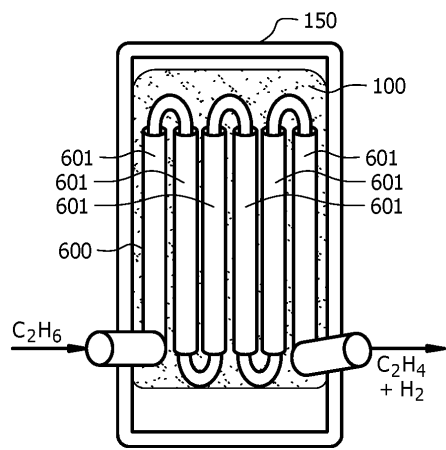
24. Система по п.20, дополнительно содержащая (ii) трубопровод, соединяющий с возможностью прохождения текучей среды разделительную установку с зоной реакции СРО, посредством чего по меньшей мере часть потока углеводородов можно вводить в зону реакции СРО, (iii) трубопровод, соединяющий с возможностью прохождения текучей среды разделительную установку с зоной крекинга, посредством чего по меньшей мере часть потока углеводородов можно вводить в зону крекинга, (iv) трубопровод, соединяющий с возможностью прохождения текучей среды разделительную установку с печью, посредством чего по меньшей мере часть потока углеводородов можно использовать в качестве топлива в печи, обеспечивая дополнительное тепло для эндотермической реакции крекинга на этапе (b), или (v) их комбинацию.



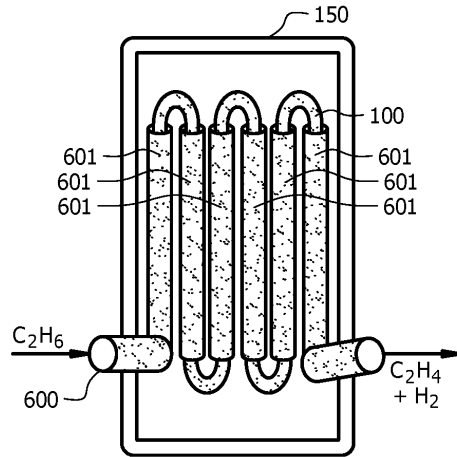
Фиг. 1



Фиг. 2А

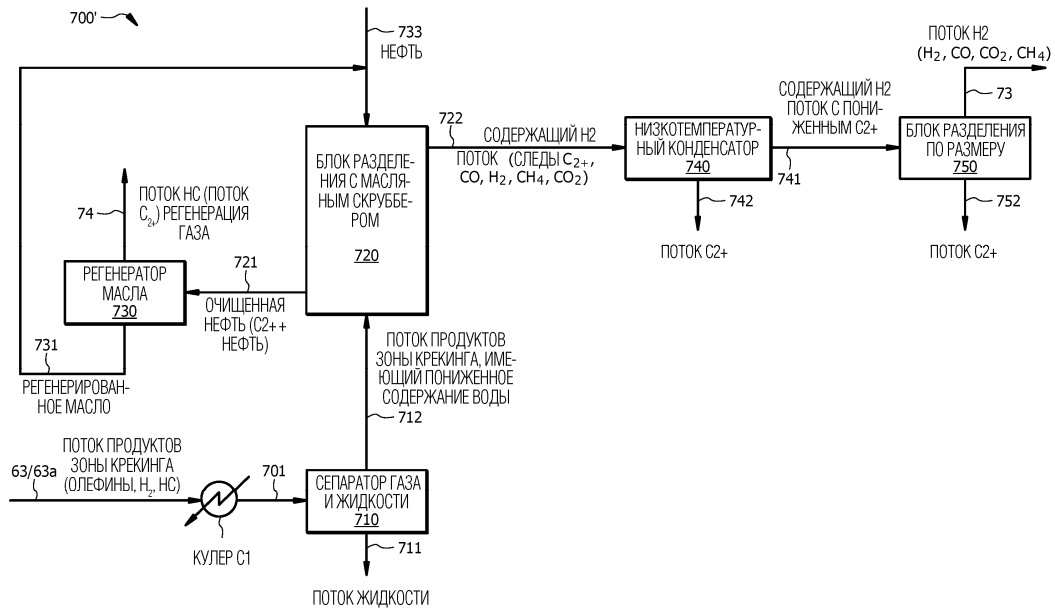


Фиг. 2В



КАТАЛИЗАТОР, НАНЕСЕННЫЙ НА ТРУБЫ, ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА СНАРУЖИ ТРУБ; КРЕКИНГ ВНУТРИ ТРУБ

Фиг. 2С



Фиг. 3



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2