

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202191918 (13) A1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2021.10.18(51) Int. Cl. C07C 29/80 (2006.01)  
C07C 31/04 (2006.01)  
C01B 3/38 (2006.01)(22) Дата подачи заявки  
2020.01.21

## (54) СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА

(31) 62/794,783

(32) 2019.01.21

(33) US

(86) PCT/US2020/014395

(87) WO 2020/154284 2020.07.30

(71) Заявитель:  
ЭНИ С.П.А. (IT)

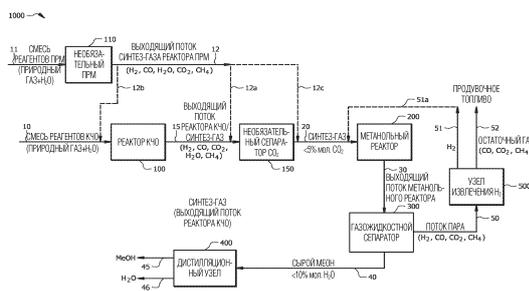
(72) Изобретатель:

Чинта Сивадирайана (US), Аль-  
Гамди Миассер (SA), Пант Атул,  
Нарайанасвами Равичандер (IN), Аль-  
Хагбани Сауд (SA), Рабие Арва (US)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Способ производства метанола, включающий (а) взаимодействие посредством реакции каталитического частичного окисления (КЧО) смеси реагентов КЧО (углеводородов, кислорода и необязательно водяного пара) в реакторе КЧО с получением синтез-газа, где реактор КЧО содержит катализатор КЧО и где синтез-газ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, воду и непрореагировавшие углеводороды; (б) введение синтез-газа в метанольный реактор с получением выходящего потока метанольного реактора, где выходящий поток метанольного реактора содержит метанол, воду, водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды; и (с) разделение выходящего потока метанольного реактора на поток сырого метанола и поток пара, где поток сырого метанола содержит метанол и воду, где поток пара содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды и где поток сырого метанола содержит воду в количестве приблизительно меньше чем 10 мас.% из расчета на общую массу потока сырого метанола.



A1

202191918

202191918

A1

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-569994EA/019

### СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА

#### Область техники

[0001] Настоящее изобретение относится к способам производства метанола, более конкретно, к способам производства метанола из синтез-газа, полученного путем каталитического частичного окисления углеводородов, таких как метан.

#### Уровень техники

[0002] Синтетический газ (синтез-газ) представляет собой смесь, содержащую монооксид углерода (CO) и водород (H<sub>2</sub>), а также небольшие количества диоксида углерода (CO<sub>2</sub>), воды (H<sub>2</sub>O) и непрореагировавшего метана (CH<sub>4</sub>). Синтез-газ обычно используют как промежуточный продукт при производстве метанола и аммиака, а также как промежуточный продукт при создании синтетической нефти для использования в качестве смазочного материала или топлива.

[0003] Синтез-газ обычно получают путем парового риформинга природного газа (паровой риформинг метана или ПРМ (SMR)), хотя для производства синтез-газа могут быть использованы другие источники углеводородов, такие как отходящие газы нефтепереработки, сырье нефти, тяжелые углеводороды, уголь, биомасса и т.д. ПРМ представляет собой эндотермический процесс и требует значительных затрат энергии для продвижения реакции. Традиционные эндотермические технологии, такие как ПРМ, дают синтез-газ с содержанием водорода больше, чем требуется для синтеза метанола. Обычно ПРМ дает синтез-газ с отношением М от 2,6 до 2,98, где отношение М представляет собой молярное отношение, определяемое как (H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>)/(CO+CO<sub>2</sub>).

[0004] В процессе автотермического риформинга (АТР (ATR)) часть природного газа сжигают в качестве топлива для преобразования природного газа в синтез-газ, что приводит к относительно низким концентрациям водорода и высоким концентрациям CO<sub>2</sub>. На обычных установках по производству метанола используют технологию комбинированного риформинга (КР (CR)), которая объединяет ПРМ с автотермическим риформингом (АТР) для уменьшения количества водорода, присутствующего в синтез-газе. АТР дает синтез-газ с содержанием водорода ниже, чем требуется для синтеза метанола. Как правило, АТР дает синтез-газ с отношением М от 1,7 до 1,84. В технологии КР объемный расход природного газа, подаваемого на ПРМ и АТР, может быть скорректирован для достижения общего отношения М синтез-газа от 2,0 до 2,06. Кроме того, синтез-газ КР имеет содержание водорода больше, чем требуется для синтеза метанола. Более того, ПРМ представляет собой сильно эндотермический процесс, а эндотермичность технологии ПРМ требует сжигания топлива для продвижения синтеза синтез-газа. Следовательно, технология ПРМ снижает энергоэффективность процесса синтеза метанола.

[0005] Синтез-газ также может быть получен (не промышленным способом) путем каталитического частичного окисления (КЧО (CPO) или КЧОк (CPOx)) природного газа.

В процессах КЧО используют частичное окисление углеводородного сырья до синтез-газа, содержащего CO и H<sub>2</sub>. Процесс КЧО является экзотермическим, что устраняет необходимость во внешнем подведении тепла. Однако состав производимого синтез-газа не подходит для синтеза метанола, например, из-за пониженного содержания водорода.

[0006] Кроме того, в традиционных способах синтеза метанола очистка (например, перегонка) произведенного метанола требует больших затрат энергии. Очистку (например, перегонку) в процессе производства метанола в основном используют для удаления воды из сырого метанола. В традиционных способах синтеза метанола используют несколько дистилляционных линий для удаления воды и очистки метанола, что делает весь процесс энергоемким. Таким образом, существует постоянная потребность в разработке способов производства метанола, которые могут контролировать состав производимого сырого метанола, например, путем регулирования состава синтез-газа, используемого для производства метанола.

#### **Краткое описание чертежей**

[0007] Для подробного описания предпочтительных аспектов раскрытых способов дается ссылка на сопровождающий чертеж.

[0008] На чертеже представлена схема системы способа производства метанола.

#### **Подробное описание**

[0009] В данном документе раскрыты способы получения метанола, включающие (а) взаимодействие посредством реакции каталитического частичного окисления (КЧО или КЧОк) смеси реагентов КЧО в реакторе КЧО с получением синтез-газа; где смесь реагентов КЧО содержит углеводороды и кислород; где реактор КЧО содержит катализатор КЧО; и где синтез-газ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, воду и непрореагировавшие углеводороды; (b) введение, по меньшей мере, части синтез-газа (например, после охлаждения и удаления воды из синтез-газа; и/или после регулирования давления и/или температуры синтез-газа) в метанольный реактор с получением выходящего потока метанольного реактора; при этом выходящий поток метанольного реактора содержит метанол, воду, водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды; и (c) разделение, по меньшей мере, части выходящего потока метанольного реактора на поток сырого метанола и поток пара; где поток сырого метанола содержит метанол и воду; где поток пара содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды; и где поток сырого метанола содержит воду в количестве приблизительно меньше чем 10% масс. из расчета на общую массу потока сырого метанола. Углеводороды, используемые для производства синтез-газа, могут включать метан, природный газ, сжиженный природный газ, попутный газ, устьевого газ, обогащенный газ, парафины, сланцевый газ, сланцевые жидкости, отходящий газ флюид-каталитического крекинга (ФКК (FCC)), технологические газы нефтепереработки, дымовые газы, топливный газ из коллектора топливного газа и т.п., или их комбинации.

[0010] За исключением рабочих примеров или иных указаний, все числа или выражения, относящиеся к количествам ингредиентов, условиям реакции и т.п.,

используемые в описании и формуле изобретения, следует понимать как модифицированные во всех случаях термином «приблизительно». В изобретении раскрыты разные числовые интервалы. Поскольку эти интервалы являются непрерывными, они включают каждое значение между минимальным и максимальным значениями. Конечные точки всех интервалов, перечисляющих одну и ту же характеристику или компонент, можно комбинировать независимо и с включением указанной конечной точки. Если специально не указано иное, различные числовые интервалы, приведенные в этой заявке, являются приблизительными. Конечные точки всех интервалов, относящихся к одному и тому же компоненту или свойству, включают конечную точку и комбинируются независимо. Термин «от больше чем 0 до количества» означает, что названный компонент присутствует в некотором количестве, больше чем 0 и вплоть до и включая указанное более высокое количество.

[0011] Термины «a», «an» и «the» не обозначают ограничение количества, а скорее обозначают присутствие, по меньшей мере, одного из упомянутых элементов. Как используется в данном случае, формы единственного числа «a» «an» и «the» включают ссылки на множественное число.

[0012] Как используется в данном документе, «их комбинации» включают один или несколько из перечисленных элементов, необязательно вместе с подобным элементом, который не перечислен, например, включает комбинацию одного или нескольких названных компонентов необязательно с одним или несколькими другими компонентами, конкретно не названными, которые по сути имеют такую же функцию. Как используется в данном документе, термин «комбинация» включает смеси, сплавы, продукты реакции и т.п.

[0013] Ссылка в описании на «аспект», «другой аспект», «другие аспекты», «некоторые аспекты» и так далее означает, что конкретный элемент (например, характеристика, структура, свойство и/или характеристика), описанный в связи с аспектом, включена, по меньшей мере, в аспект, описанный в данном документе, и может присутствовать, а может и не присутствовать, в других аспектах. Кроме того, следует понимать, что описанный элемент (элементы) можно комбинировать любым подходящим способом в разных аспектах.

[0014] Как используется в данном документе, термины «ингибирование», или «уменьшение», или «предупреждение», или «исключение», или любой вариант этих терминов включают любое измеряемое снижение или полное ингибирование для достижения желаемого результата.

[0015] Как используется в данном документе, термин «эффективный» означает адекватный для достижения желаемого, ожидаемого или предполагаемого результата.

[0016] Как используется в данном документе, термины «содержащий» (и любая форма содержания, такая как «содержат» и «содержит»), «имеющий» (и любая форма наличия, такая как «имеют» и «имеет»), «включающий» (и любая форма включения, такая как «включают» и «включает») или «состоящий из» (и любая форма составления, такая

как «состоят из» и «состоит из») являются включающими и открытыми и не исключают дополнительные, неперечисленные элементы или стадии способа.

[0017] Если не указано иное, технические и научные термины, используемые здесь, имеют то же значение, которое обычно понимается специалистом в данной области.

[0018] Соединения описаны в изобретении с использованием стандартной номенклатуры. Например, любое положение, незамещенное какой-либо указанной группой, как следует понимать, имеет свою валентность, заполненную связью или атомом водорода. Тире («-»), которое не находится между двумя буквами или символами, используют, чтобы показать точку присоединения для заместителя. Например, группа -СНО присоединена через атом углерода карбонильной группы.

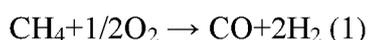
[0019] Как используется в данном документе, термины «С<sub>x</sub> углеводороды» и «С<sub>x</sub>» являются взаимозаменяемыми и относятся к любому углеводороду, имеющему x-число атомов углерода (С). Например, оба термина «С<sub>4</sub> углеводороды» и «С<sub>4</sub>» относятся к любым углеводородам, имеющим точно 4 атома углерода, таким как н-бутан, изобутан, циклобутан, 1-бутен, 2-бутен, изобутилен, бутадиев и т.п., или их комбинациям.

[0020] Как используется в данном документе, термин «С<sub>x+</sub> углеводороды» относится к любому углеводороду, имеющему равное или больше чем x число атомов углерода (С). Например, термин «С<sub>2+</sub> углеводороды» относится к любым углеводородам, имеющим 2 или больше атомов углерода, таким как этан, этилен, С<sub>3</sub>, С<sub>4</sub>, С<sub>5</sub> и т.д.

[0021] Что касается фигуры, то на фигуре раскрыта система производства метанола 1000. Система производства метанола 1000 обычно включает реактор каталитического частичного окисления (КЧО или КЧОк) 100; необязательный реактор парового риформинга метана (ПРМ) 110; необязательный сепаратор диоксида углерода (СО<sub>2</sub>) 150; метанольный реактор 200; газожидкостный сепаратор 300; дистилляционный узел 400; и узел извлечения водорода (Н<sub>2</sub>) 500. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, компоненты системы производства метанола, показанные на чертеже, могут сообщаться по текучей среде друг с другом (как показано с помощью соединительных линий, указывающих направление потока текучей среды) через любые подходящие трубопроводы (например, трубы, потоки и т.д.).

[0022] В одном аспекте способ производства метанола, раскрытый в настоящем документе, может включать стадию взаимодействия посредством реакции КЧО смеси реагентов КЧО 10 в реакторе КЧО 100 с получением синтез-газа (например, выходящего потока реактора КЧО 15); где смесь реагентов КЧО 10 содержит углеводороды, кислород и необязательно водяной пар; где реактор КЧО 100 содержит катализатор КЧО; и где синтез-газ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, воду и непрореагировавшие углеводороды.

[0023] Как правило, реакция КЧО основывается на частичном сгорании топлива, такого как различные углеводороды, и в случае метана КЧО может быть представлено уравнением (1):



Без намерения быть связанными какой-либо теорией, следует отметить, что могут иметь место побочные реакции наряду с реакцией КЧО, изображенной в уравнении (1); и такие побочные реакции могут давать диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ) и воду ( $\text{H}_2\text{O}$ ), например, за счет сгорания углеводородов, что представляет собой экзотермическую реакцию. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, и без намерения быть связанными какой-либо теорией, реакция КЧО, представленная уравнением (1), может давать синтез-газ с молярным отношением водорода к монооксиду углерода ( $\text{H}_2/\text{CO}$ ), имеющим теоретический стехиометрический предел 2,0. Без намерения быть связанными с какой-либо теорией следует отметить, что теоретический стехиометрический предел 2,0 для молярного отношения  $\text{H}_2/\text{CO}$  означает, что реакция КЧО, представленная уравнением (1), дает 2 моля  $\text{H}_2$  на каждый 1 моль  $\text{CO}$ , то есть, молярное отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  (2 моля  $\text{H}_2$ /моль  $\text{CO}$ ) - 2. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, теоретический стехиометрический предел 2,0 для молярного отношения  $\text{H}_2/\text{CO}$  в реакции КЧО практически не может быть достигнут, так как реагенты (например, углеводороды, кислород), а также продукты (например,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ) подвергаются побочным реакциям при условиях, используемых для реакции КЧО. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, и без намерения быть связанными какой-либо теорией, в присутствии кислорода  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  могут быть окислены до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , соответственно. Относительные количества (например, состав)  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  могут быть дополнительно изменены за счет смещения равновесия реакции конверсии водяного газа (WGS), что будет обсуждено более подробно позднее. Побочные реакции, которые могут иметь место в реакторе КЧО 100, могут оказывать прямое воздействие на отношение  $M$  произведенного синтез-газа, где отношение  $M$  представляет собой молярное отношение, определяемое как  $(\text{H}_2 - \text{CO}_2)/(\text{CO} + \text{CO}_2)$ . При отсутствии любой побочной реакции (теоретически), реакция КЧО, представленная уравнением (1), приводит к синтез-газу с отношением  $M$  2,0. Однако наличие побочных реакций (на практике) снижает  $\text{H}_2$  и повышает  $\text{CO}_2$ , что приводит к синтез-газу с отношением  $M$  ниже 2,0.

[0024] Кроме того, без намерения быть связанными с какой-либо теорией следует отметить, что реакция КЧО, показанная в уравнении (1), представляет собой экзотермическую гетерогенную каталитическую реакцию (то есть, умеренно экзотермическую реакцию) и она протекает в одном блоке реактора (например, на одной стадии процесса в одной реакционной зоне), таком как реактор КЧО 100 (в отличие от более, чем одного реакторного блока, как в случае традиционных процессов производства синтез-газа, таких как комбинации парового риформинга метана (ПРМ) с автотермическим риформингом (АТР)). Хотя можно проводить частичное окисление углеводородов в виде гомогенной реакции в отсутствие катализатора, процесс гомогенного частичного окисления углеводородов влечет за собой избыточные температуры, длительное время пребывания, а также избыточное образование кокса, что сильно снижает управляемость реакции частичного окисления и может не давать синтез-

газ желаемого качества в одном реакторном блоке (например, на одной стадии процесса в одной реакционной зоне).

[0025] Кроме того, без намерения быть связанными с какой-либо теорией следует отметить, что реакция КЧО довольно устойчива к химическому отравлению, и как таковая она позволяет использовать широкий спектр углеводородного сырья, включая некоторое серосодержащее углеводородное сырье; это в некоторых случаях может увеличить срок службы катализатора и производительность. Напротив, традиционные процессы АТР имеют более жесткие требования по сырью, например, с точки зрения содержания примесей в сырье (например, сырье для АТР подвергают десульфуризации), а также углеводородного состава (например, в АТР преимущественно используют  $\text{CH}_4$ -обогащенное сырье).

[0026] В одном аспекте углеводороды, подходящие для использования в реакции КЧО, описанной в данном документе, могут включать метан ( $\text{CH}_4$ ), природный газ, сжиженный природный газ, нефтяной промысловый газ, попутный газ, обогащенный газ, парафины, сланцевый газ, сланцевые жидкости, отходящий газ флюид-каталитического крекинга (ФКК), технологические газы нефтепереработки, дымовые газы, топливный газ из коллектора топливного газа и т.п., или их комбинации. Углеводороды могут включать любой подходящий углеводородный источник и могут содержать  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -углеводороды, а также некоторые более тяжелые углеводороды.

[0027] В одном аспекте смесь реагентов КЧО 10 может содержать природный газ. Как правило, природный газ состоит преимущественно из метана, но также может содержать этан, пропан и более тяжелые углеводороды (например, изобутан, н-бутан, изопентан, н-пентан, гексаны и др.), а также очень небольшие количества азота, кислорода, диоксида углерода, соединений серы и/или воды. Природный газ может быть предоставлен из ряда источников, включая, но без ограничения ими, газовые месторождения, нефтяные месторождения, угольные месторождения, месторождения гидравлического разрыва пласта, биомассу, газ из органических отходов и т.п., или их комбинации. В некоторых аспектах смесь реагентов КЧО 10 может содержать  $\text{CH}_4$  и  $\text{O}_2$ .

[0028] Природный газ может содержать любое подходящее количество метана. В некоторых аспектах природный газ может содержать биогаз. Например, природный газ может содержать приблизительно от 45 до 80% мол. метана, приблизительно от 20 до 55% мол. диоксида углерода и приблизительно меньше чем 15% мол. азота.

[0029] В одном аспекте природный газ может содержать  $\text{CH}_4$  в количестве равном или больше чем приблизительно 45% мол., или же равном или больше чем приблизительно 50% мол., или же равном или больше чем приблизительно 55% мол., или же равном или больше чем приблизительно 60% мол., или же равном или больше чем приблизительно 65% мол., или же равном или больше чем приблизительно 70% мол., или же равном или больше чем приблизительно 75% мол., или же равном или больше чем приблизительно 80% мол., или же равном или больше чем приблизительно 82% мол., или же равном или больше чем приблизительно 84% мол., или же равном или больше чем

приблизительно 86% мол., или же равном или больше чем приблизительно 88% мол., или же равном или больше чем приблизительно 90% мол., или же равном или больше чем приблизительно 91% мол., или же равном или больше чем приблизительно 92% мол., или же равном или больше чем приблизительно 93% мол., или же равном или больше чем приблизительно 94% мол., или же равном или больше чем приблизительно 95% мол., или же равном или больше чем приблизительно 96% мол., или же равном или больше чем приблизительно 97% мол., или же равном или больше чем приблизительно 98% мол., или же равном или больше чем приблизительно 99% мол.

[0030] В некоторых аспектах углеводороды, подходящие для использования в реакции КЧО, описанной в данном документе, могут содержать  $C_1$ - $C_6$ -углеводороды, азот (например, приблизительно от 0,1 до 15% мол., или же приблизительно от 0,5 до 11% мол., или же приблизительно от 1 до 7,5% мол., или же приблизительно от 1,3 до 5,5% мол.), и диоксид углерода (например, приблизительно от 0,1 до 2% мол., или же приблизительно от 0,2 до 1% мол., или же приблизительно от 0,3 до 0,6% мол.). Например, углеводороды, подходящие для использования в реакции КЧО, описанной в данном документе, могут содержать  $C_1$  углеводород (приблизительно от 89 до 92% мол.);  $C_2$  углеводороды (приблизительно от 2,5 до 4% мол.);  $C_3$  углеводороды (приблизительно от 0,5 до 1,4% мол.);  $C_4$  углеводороды (приблизительно от 0,5 до 0,2% мол.);  $C_5$  углеводороды (приблизительно 0,06% мол.); и  $C_6$  углеводороды (приблизительно 0,02% мол.); и необязательно азот (приблизительно от 0,1 до 15% мол.), диоксид углерода (приблизительно от 0,1 до 2% мол.), или и азот (приблизительно от 0,1 до 15% мол.) и диоксид углерода (приблизительно от 0,1 до 2% мол.).

[0031] Кислород, используемый в смеси реагентов КЧО 10, может содержать 100% кислорода (по существу чистый  $O_2$ ), кислород-газ (который может быть получен посредством процесса мембранного разделения), технический кислород (который может содержать некоторое количество воздуха), обогащенный кислородом воздух, кислород-содержащие газообразные соединения (например,  $NO$ ), кислород-содержащие смеси (например,  $O_2/CO_2$ ,  $O_2/H_2O$ ,  $O_2/H_2O_2/H_2O$ ), генераторы окси-радикалов (например,  $CH_3OH$ ,  $CH_2O$ ), генераторы гидроксильных радикалов и т.п., или их комбинации.

[0032] В одном аспекте смесь реагентов КЧО 10 может характеризоваться молярным отношением углерода к кислороду ( $C/O$ ) приблизительно меньше чем 3:1, или же приблизительно меньше чем 2,6:1, или же приблизительно меньше чем 2,4:1, или же приблизительно меньше чем 2,2:1, или же приблизительно меньше чем 2:1, или же приблизительно меньше чем 1,9:1, или же равным или больше чем приблизительно 2:1, или же равным или больше чем приблизительно 2,2:1, или же равным или больше чем приблизительно 2,4:1, или же равным или больше чем приблизительно 2,6:1, или же приблизительно от 0,5:1 до 3:1, или же приблизительно от 0,7:1 до 2,5:1, или же приблизительно от 0,9:1 до 2,2:1, или же приблизительно от 1:1 до 2:1, или же приблизительно от 1,1:1 до 1,9:1, или же приблизительно от 2:1 до 3:1, или же приблизительно от 2,2:1 до 3:1, или же приблизительно от 2,4:1 до 3:1, или же

приблизительно от 2,6:1 до 3:1, где молярное отношение C/O относится к всем молям углерода (C) углеводородов в смеси реагентов, поделенным на все моли кислорода (O<sub>2</sub>) в смеси реагентов.

[0033] Например, когда единственным источником углерода в смеси реагентов КЧО 10 является CH<sub>4</sub>, молярное отношение CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> является таким же, как и молярное отношение C/O. В качестве другого примера, когда смесь реагентов КЧО 10 содержит другие источники углерода помимо CH<sub>4</sub>, такие как этан (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), пропан (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), бутаны (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) и др., молярное отношение C/O учитывает моли углерода в каждом компоненте (например, 2 моля C в 1 моле C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 3 моля C в 1 моле C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 4 моля C в 1 моле C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> и т.д.). Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, молярное отношение C/O в смеси реагентов КЧО 10 может быть скорректировано вместе с другими технологическими параметрами реактора (например, температурой, давлением, скоростью потока и др.) для получения синтез-газа желаемого состава (например, синтез-газа с желаемым содержанием CO<sub>2</sub>, такого как синтез газ с содержанием CO<sub>2</sub> приблизительно от 0,1 до 5% мол.). Молярное отношение C/O в смеси реагентов КЧО может быть скорректировано, чтобы обеспечить пониженное количество непрореагировавших углеводородов в синтез-газе. Молярное отношение C/O в смеси реагентов КЧО 10 может быть скорректировано на основании температуры выходящего потока КЧО, чтобы понизить (например, минимизировать) содержание непрореагировавших углеводородов произведенного синтез-газа. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, молярное отношение C/O может быть скорректировано вместе с другими технологическими параметрами реактора (например, температурой, давлением, скоростью потока и др.), чтобы обеспечить синтез-газ желаемого состава (например, синтез-газ с желаемым содержанием CO<sub>2</sub>, такой как синтез газ с содержанием CO<sub>2</sub> приблизительно от 0,1 до 5% мол.).

[0034] Реакция КЧО представляет собой экзотермическую реакцию (например, гетерогенную каталитическую реакцию; экзотермическую гетерогенную каталитическую реакцию), которую обычно проводят в присутствии катализатора КЧО, содержащего каталитически активный металл, то есть, металл, активный для катализа реакции КЧО. Каталитически активный металл может содержать благородный металл (например, Pt, Rh, Ir, Pd, Ru, Ag и т.п., или их комбинации); неблагородный металл (например, Ni, Co, V, Mo, P, Fe, Cu и т.п., или их комбинации); редкоземельные элементы (например, La, Ce, Nd, Eu и т.п., или их комбинации); их оксиды; и т.п.; или их комбинации. Как правило, благородный металл представляет собой металл, который устойчив к коррозии и окислению в содержащей воду среде. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, компоненты катализатора КЧО (например, металлы, такие как благородные металлы, неблагородные металлы, редкоземельные элементы) могут быть разделены по фазе или объединены в одной и той же фазе.

[0035] В одном аспекте катализаторы КЧО, приемлемые для использования в

настоящем изобретении, могут представлять собой катализаторы на подложке и/или катализаторы без подложки. В некоторых аспектах катализаторы на подложке могут содержать подложку, где подложка может быть каталитически активной (например, подложка может катализировать реакцию КЧО). Например, каталитически активная подложка может включать металлическую ткань или проволочную сетку (например, Pt ткань или проволочную сетку); каталитически активный металлический монолитный катализатор; и др. В других аспектах катализаторы на подложке могут содержать подложки, где подложка может быть каталитически неактивной (например, подложка не может катализировать реакцию КЧО), такая как  $\text{SiO}_2$ , карбид кремния ( $\text{SiC}$ ), оксид алюминия, каталитически неактивная монолитная подложка; и др. В еще одних аспектах катализаторы на подложке могут содержать каталитически активную подложку и каталитически неактивную подложку.

[0036] В некоторых аспектах катализатор КЧО может быть нанесен тонким покрытием на подложку, причем подложка может быть каталитически активной или неактивной, и где подложка может быть монолитом, пеной, частицами катализатора неправильной формы и др.

[0037] В некоторых аспектах катализатор КЧО может представлять собой монолит, пену, порошок, частицу и др. Неограничивающие примеры форм для частиц катализатора КЧО, приемлемых для использования в настоящем изобретении, включают цилиндрическую, дискообразную, сферическую, пластинчатую, эллипсоидную, равновеликую, неправильную, кубическую, игольчатую форму и т.п., или их комбинации.

[0038] В некоторых аспектах подложка содержит неорганический оксид, альфа-, бета- или тета-оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), активированный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ), диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ), оксид магния ( $\text{MgO}$ ), оксид циркония ( $\text{ZrO}_2$ ), оксид лантана (III) ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), оксид иттрия (III) ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), оксид церия (IV) ( $\text{CeO}_2$ ), цеолиты, ZSM-5, оксиды перовскита, оксиды гидротальцита и т.п., или их комбинации.

[0039] Способы КЧО, реактора КЧО, катализаторы КЧО и конфигурации каталитического слоя КЧО, приемлемые для использования в настоящем изобретении, более подробно описаны в предварительной заявке на патент США № 62/522910, направленной 21 июня 2017 г. (Международная заявка № PCT/IB2018/054475, поданная 18 июня 2018 г.) под названием «Improved Reactor Designs for Heterogeneous Catalytic Reactions», и в предварительной заявке на патент США № 62/521831, поданной 19 июня 2017 г. (Международная заявка № PCT/IB2018/054470, поданная 18 июня 2018 г.) под названием «An Improved Process for Syngas Production for Petrochemical Applications», каждая из которых включена в данный документ посредством ссылки во всей полноте.

[0040] В одном аспекте реактор КЧО, подходящий для использования в настоящем изобретении (например, реактор КЧО 100), может включать трубчатый реактор, проточный реактор непрерывного действия, изотермический реактор, адиабатический реактор, реактор с неподвижным слоем, реактор с псевдооживленным слоем, реактор с барботажным слоем, реактор с циркуляционным слоем, реактор с кипящим слоем, реактор

типа ротационной печи и т.п., или их комбинации.

[0041] В некоторых аспектах реактор КЧО 100 может быть охарактеризован, по меньшей мере, одним рабочим параметром КЧО, выбранным из группы, включающей температуру реактора КЧО (например, температуру слоя катализатора КЧО); температуру подачи КЧО (например, температуру смеси реагентов КЧО); целевую температуру выходящего потока КЧО; давление КЧО (например, давление в реакторе КЧО); время контакта КЧО (например, время контакта в реакторе КЧО); молярное отношение С/О в смеси реагентов КЧО; молярное отношение водяного пара к углероду (П/С) в смеси реагентов КЧО, где молярное отношение П/С относится к общему количеству молей воды ( $H_2O$ ) в смеси реагентов, поделенному на общее количество молей углерода (С) углеводородов в реакционной смеси; и их комбинации. Применительно к настоящему описанию температура выходящего потока КЧО представляет собой температуру синтез-газа (например, выходящего потока синтез-газа), измеренную в точке, где синтез-газ покидает реактор КЧО (реактора КЧО 100), например, температуру синтез-газа, измеренную на выходе из реактора КЧО, температуру выходящего потока синтез-газа, температуру выхода выходящего потока синтез-газа. Применительно к настоящему описанию температура выходящего потока КЧО (например, целевая температура выходящего потока КЧО) считается рабочим параметром. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, выбор рабочих параметров для реактора КЧО, таких как температура подачи КЧО, давление КЧО, время контакта КЧО, молярное отношение С/О в смеси реагентов КЧО, молярное отношение П/С в смеси реагентов КЧО и т.д., определяет температуру выходящего потока реактора КЧО (например, синтез-газа), а также состав выходящего потока реактора КЧО (например, синтез-газа). Кроме того, как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, мониторинг температуры выходящего потока КЧО может обеспечить обратную связь для изменения других рабочих параметров (например, температуры подачи КЧО, давления КЧО, времени контакта КЧО, молярного отношения С/О в смеси реагентов КЧО, молярного отношения П/С в смеси реагентов КЧО и т.д.) по мере необходимости, чтобы температура выходящего потока КЧО совпадала с целевой температурой выходящего потока КЧО. Более того, как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, целевая температура вытекающего потока КЧО представляет собой желаемую температуру выходящего потока КЧО, а температура выходящего потока КЧО (например, измеренная температура выходящего потока КЧО, фактическое значение температуры выходящего потока КЧО) может совпадать или не совпадать с целевой температурой выходящего потока КЧО. В аспектах, где температура выходящего потока КЧО отличается от целевой температуры выходящего потока КЧО, один или несколько рабочих параметров КЧО (например, температуру подачи КЧО, давление КЧО, время контакта КЧО, молярное отношение С/О в смеси реагентов КЧО, молярное отношение П/С в смеси реагентов КЧО и т.д.) можно регулировать (например, менять), чтобы температура выходящего потока КЧО

соответствовала (например, была такой же, совпадала с) целевой температуре выходящего потока КЧО. Реактор КЧО 100 может работать при любых подходящих рабочих параметрах, которые могут обеспечить синтез-газ желаемого состава (например, синтез-газ с желаемым содержанием  $\text{CO}_2$ , такой как синтез-газ с содержанием  $\text{CO}_2$  приблизительно от 0,1 до 5% мол.).

[0042] Реактор КЧО 100 может быть охарактеризован температурой подачи КЧО приблизительно от 25 до 600°C, или же приблизительно от 25 до 500°C, или же приблизительно от 25 до 400°C, или же приблизительно от 50 до 400°C, или же приблизительно от 100 до 400°C. В аспектах, где смесь реагентов КЧО включает водяной пар, температура подачи КЧО может достигать приблизительно 600°C, или же приблизительно 575°C, или же приблизительно 550°C, или же приблизительно 525°C. В аспектах, где смесь реагентов КЧО не содержит водяной пар, температура подачи КЧО может достигать приблизительно 450°C, или же приблизительно 425°C, или же приблизительно 400°C, или же приблизительно 375°C.

[0043] Реактор КЧО 100 может быть охарактеризован температурой выходящего потока КЧО (например, целевой температурой выходящего потока КЧО), равной или больше чем приблизительно 300°C, или же равной или больше чем приблизительно 600°C, или же равной или больше чем приблизительно 700°C, или же равной или больше чем приблизительно 750°C, или же равной или больше чем приблизительно 800°C, или же равной или больше чем приблизительно 850°C, или же приблизительно от 300 до 1600°C, или же приблизительно от 600 до 1400°C, или же приблизительно от 600 до 1300°C, или же приблизительно от 700 до 1200°C, или же приблизительно от 750 до 1150°C, или же приблизительно от 800 до 1125°C или, с другой стороны, приблизительно от 850 до 1100°C.

[0044] В одном аспекте реактор КЧО 100 может быть охарактеризован любой подходящей температурой реактора и/или температурой слоя катализатора. Например, реактор КЧО 100 может характеризоваться температурой реактора и/или температурой слоя катализатора, равной или больше чем приблизительно 300°C, или же равной или больше чем приблизительно 600°C, или же равной или больше чем приблизительно 700°C, или же равной или больше чем приблизительно 750°C, или же равной или больше чем приблизительно 800°C, или же равной или больше чем приблизительно 850°C, или же приблизительно от 300 до 1600°C, или же приблизительно от 600 до 1400°C, или же приблизительно от 600 до 1300°C, или же приблизительно от 700 до 1200°C, или же приблизительно от 750 до 1150°C, или же приблизительно от 800 до 1125°C или, с другой стороны, приблизительно от 850 до 1100°C.

[0045] Реактор КЧО 100 может работать при любом подходящем температурном режиме, который может обеспечить синтез-газ с желаемым составом (например, синтез-газ с желаемым содержанием  $\text{CO}_2$ , такой как синтез-газ с содержанием  $\text{CO}_2$  приблизительно меньше чем 5% мол., или же приблизительно меньше чем 4% мол., или же приблизительно меньше чем 3% мол., или же приблизительно меньше чем 2% мол.,

или же приблизительно меньше чем 1% мол., или же приблизительно от 0,1 до 5% мол., или же приблизительно от 0,25 до 4% мол. или, с другой стороны, приблизительно от 0,5 до 3% мол.). Реактор КЧО 100 может работать в адиабатических условиях, неадиабатических условиях, изотермических условиях, почти изотермических условиях и т.д. Применительно к настоящему описанию термин «неадиабатические условия» относится к условиям процесса, при которых реактор подвергается внешнему теплообмену или теплопередаче (например, реактор нагревают или реактор охлаждают), что может представлять собой прямой теплообмен и/или непрямой теплообмен. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, термины «прямой теплообмен» и «непрямой теплообмен» известны специалисту в данной области техники. Напротив, термин «адиабатические условия» относится к условиям процесса, при которых реактор не подвергается внешнему теплообмену (например, реактор не нагревают или реактор не охлаждают). Как правило, внешний теплообмен подразумевает внешнюю систему теплообмена (например, систему охлаждения, систему обогрева), которая требует ввода и/или вывода энергии. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, внешняя теплопередача также может быть результатом теплопотерь из слоя катализатора (или реактора) из-за радиационной теплопередачи, теплопроводности, конвекционной теплопередачи и т.п., или их комбинаций. Например, слой катализатора может участвовать в теплообмене с внешней средой и/или с зонами реактора перед слоем и/или после слоя катализатора.

[0046] Применительно к настоящему описанию термин «изотермические условия» относится к условиям процесса (например, рабочим параметрам КЧО), которые позволяют поддерживать практически постоянной температуру реактора и/или слоя катализатора (например, изотермическую температуру), которая может быть определена как температура, которая меняется приблизительно меньше чем на  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем на  $\pm 9^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем на  $\pm 8^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем на  $\pm 7^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем на  $\pm 6^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем на  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем на  $\pm 4^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем на  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем на  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем на  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  по всему реактору и/или слою катализатора соответственно.

[0047] Кроме того, применительно к настоящему описанию термин «изотермические условия» относится к условиям процесса (например, рабочим параметрам КЧО), эффективным для получения синтез-газа желаемого состава (например, с желаемым молярным отношением  $\text{H}_2/\text{CO}$ , желаемым содержанием  $\text{CO}_2$  и т.д.), где изотермические условия включают изменение температуры приблизительно меньше чем на  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  по всему реактору и/или слою катализатора.

[0048] Реактор КЧО 100 может работать при любых подходящих рабочих параметрах, которые могут обеспечивать изотермические условия.

[0049] Применительно к настоящему описанию термин «почти изотермические

условия» относится к условиям процесса (например, рабочим параметрам КЧО), которые позволяют поддерживать почти постоянной температуру реактора и/или слоя катализатора (например, почти изотермическую температуру), которая может быть определена как температура, которая меняется приблизительно меньше чем на  $\pm 100^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем на  $\pm 90^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем на  $\pm 80^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем на  $\pm 70^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем на  $\pm 60^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем на  $\pm 50^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем на  $\pm 40^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем на  $\pm 30^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем на  $\pm 20^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем на  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем  $\pm 9^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем  $\pm 8^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем  $\pm 7^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем  $\pm 6^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем на  $\pm 4^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем на  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем на  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  по всему реактору и/или слою катализатора соответственно. В некоторых аспектах условия, близкие к изотермическим, допускают изменение температуры приблизительно меньше чем на  $\pm 50^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем на  $\pm 25^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно меньше чем на  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  по всему реактору и/или слою катализатора. Кроме того, применительно к настоящему описанию термин «почти изотермические условия» следует понимать как включающий «изотермические» условия.

[0050] Кроме того, применительно к настоящему описанию термин «почти изотермические условия» относится к условиям процесса (например, рабочим параметрам КЧО), эффективным для получения синтез-газа желаемого состава (например, с желаемым молярным отношением  $\text{H}_2/\text{CO}$ ), желаемым содержанием  $\text{CO}_2$  и т.д.), при этом почти изотермические условия включают изменение температуры приблизительно меньше чем на  $\pm 100^{\circ}\text{C}$  по всему реактору и/или слою катализатора.

[0051] В одном аспекте способ, раскрытый в данном документе, может включать проведение реакции КЧО в почти изотермических условиях с получением синтез-газа, причем почти изотермические условия включают изменение температуры приблизительно меньше чем на  $\pm 100^{\circ}\text{C}$  по всему реактору и/или слою катализатора.

[0052] Реактор КЧО 100 может работать при любых подходящих рабочих параметрах, которые могут обеспечивать условия, близкие к изотермическим.

[0053] Реактор КЧО 100 может быть охарактеризован давлением КЧО (например, давлением реактора, измеренным при выходе или выпуске из реактора), равным или больше чем приблизительно 1 бар(изб.), или же равным или больше чем приблизительно 10 бар(изб.), или же равным или больше чем приблизительно 20 бар(изб.), или же равным или больше чем приблизительно 25 бар(изб.), или же равным или больше чем приблизительно 30 бар(изб.), или же равным или больше чем приблизительно 35 бар(изб.), или же равным или больше чем приблизительно 40 бар(изб.), или же равным или больше чем приблизительно 50 бар(изб.), или же меньше приблизительно 30

бар(изб.), или же меньше чем приблизительно 25 бар(изб.), или же меньше чем приблизительно 20 бар(изб.), или же меньше чем приблизительно 10 бар(изб.), или приблизительно от 1 до 90 бар(изб.), или же приблизительно от 1 до 40 бар, или же приблизительно от 1 до 30 бар, или же приблизительно от 1 до 25 бар, или же приблизительно от 1 до 20 бар, или же приблизительно от 1 до 10 бар, или же приблизительно от 20 до 90 бар, или же приблизительно от 25 до 85 бар, или, с другой стороны, приблизительно от 30 до 80 бар.

[0054] Реактор КЧО 100 может быть охарактеризован временем контакта КЧО приблизительно от 0,001 миллисекунды (мсек) до 5 секунд (сек), или же приблизительно от 0,001 мсек до 1 сек, или же приблизительно от 0,001 до 100 мсек, или же приблизительно от 0,001 до 10 мсек, или же приблизительно от 0,001 до 5 мсек, или, с другой стороны, приблизительно от 0,01 до 1,2 мсек. Обычно время контакта в реакторе, содержащем катализатор, относится к среднему количеству времени, которое соединение (например, молекула этого соединения) проводит в контакте с катализатором (например, в слое катализатора), например, среднее количество времени, которое требуется соединению (например, молекуле этого соединения), чтобы пройти через слой катализатора. Применительно к настоящему описанию время контакта меньше чем приблизительно 5 мсек может быть названо «миллисекундным режимом» (MCP (MSR)); и способ КЧО или реакция КЧО, описанные в данном документе, характеризующиеся временем контакта меньше чем приблизительно 5 мсек, могут быть названы способом или реакцией КЧО с «миллисекундным режимом» (MCP-КЧО), соответственно.

[0055] В некоторых аспектах реактор КЧО 100 может быть охарактеризован временем контакта приблизительно от 0,001 до 5 мсек, или, с другой стороны, приблизительно от 0,01 до 1,2 мсек.

[0056] Все раскрытые в изобретении рабочие параметры КЧО применимы во всех раскрытых в изобретении вариантах, если не указано иное. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, каждый рабочий параметр КЧО может быть скорректирован для получения желаемого качества синтез-газа, такого как синтез-газ желаемого состава (например, синтез-газ с желаемым содержанием  $\text{CO}_2$ , такой как синтез-газ с содержанием  $\text{CO}_2$  приблизительно от 0,1 до 5% мол.). Например, рабочие параметры КЧО могут быть скорректированы, чтобы обеспечить пониженное содержание  $\text{CO}_2$  в синтез-газе. В качестве другого примера, рабочие параметры КЧО могут быть отрегулированы для обеспечения повышенного содержания  $\text{H}_2$  в синтез-газе. В качестве еще одного примера, рабочие параметры КЧО могут быть скорректированы для получения пониженного содержания непрореагировавших углеводородов (например, непрореагировавшего  $\text{CH}_4$ ) в синтез-газе.

[0057] В одном аспекте выходящий поток реактора КЧО 15 может быть извлечен из реактора КЧО 100, причем выходящий поток реактора КЧО 15 содержит водород, монооксид углерода, воду, диоксид углерода и непрореагировавшие углеводороды.

[0058] В некоторых аспектах выходящий поток реактора КЧО 15 (например, после

охлаждения и удаления воды из синтез-газа и/или после регулирования давления и/или температуры синтез-газа) можно использовать в качестве синтез-газа 20 в последующем процессе (например, при производстве метанола) без дополнительной переработки для повышения содержания водорода и/или уменьшения содержания  $\text{CO}_2$  в выходящем потоке реактора КЧО 15. В таких аспектах выходящий поток реактора КЧО 15 представляет собой тот же самый поток, что и синтез-газ 20, при этом молярное отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  в выходящем потоке реактора КЧО 15 такое же, как и молярное отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  в синтез-газе 20. Выходящий поток реактора КЧО 15 и/или синтез-газ 20, как описано здесь, могут быть охарактеризованы молярным отношением  $\text{H}_2/\text{CO}$  больше чем приблизительно 1,7, или же больше чем приблизительно 1,8, или же больше чем приблизительно 1,9, или же больше чем приблизительно 2,0, или же больше чем приблизительно 2,2, или же больше чем приблизительно 2,5, или же больше чем приблизительно 2,7, или же больше чем приблизительно 3,0. В некоторых аспектах выходящий поток реактора КЧО 15 и/или синтез-газ 20, как раскрыто в данном документе, можно охарактеризовать молярным отношением  $\text{H}_2/\text{CO}$  приблизительно от 1,7 до 2,3, или же приблизительно от 1,8 до 2,2 или, с другой стороны, приблизительно от 1,9 до 2,1.

[0059] В других аспектах выходящий поток реактора КЧО 15 может быть дополнительно переработан для получения синтез-газа 20, при этом синтез-газ 20 может быть в дальнейшем использован для производства метанола. Выходящий поток реактора КЧО 15 может быть переработан для обогащения его водородом. В таких аспектах молярное отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  в синтез-газе 20 больше, чем молярное отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  в выходящем потоке реактора КЧО 15.

[0060] Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, хотя синтез-газ 20 может быть охарактеризован молярным отношением  $\text{H}_2/\text{CO}$  больше чем приблизительно 1,8, что может быть приемлемо для синтеза метанола, синтез-газ 20 может быть переработан для дополнительного уменьшения содержания  $\text{CO}_2$ , чтобы обеспечить синтез-газ желаемого состава (например, синтез-газ с желаемым содержанием  $\text{CO}_2$ , такой как синтез-газ с содержанием  $\text{CO}_2$  приблизительно от 0,1 до 5% мол.).

[0061] Кроме того, как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, выходящий поток реактора КЧО 15 и/или синтез-газ 20 могут быть подвергнуты минимальной переработке, такой как извлечение непрореагировавших углеводородов, разбавителя, воды и т.д., без существенного изменения молярного отношения  $\text{H}_2/\text{CO}$  в выходящем потоке реактора КЧО 15 и/или в синтез-газе 20 соответственно. Например, вода может быть конденсирована и отделена от выходящего потока реактора КЧО 15 и/или синтез-газа 20, например, в конденсаторе.

[0062] В одном аспекте способ производства метанола, раскрытый в данном документе, может дополнительно включать (i) извлечение, по меньшей мере, части непрореагировавших углеводородов из выходящего потока реактора КЧО 15 и/или синтез-газа 20 с получением извлеченных углеводородов, и (ii) рециркуляцию, по меньшей мере,

части извлеченных углеводородов в реактор КЧО 100. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, хотя в способах КЧО могут быть достигнуты довольно высокие конверсии (например, конверсии равные или больше чем приблизительно 90%), непрореагировавшие углеводороды могут быть извлечены и возвращены обратно в реактор КЧО 100.

[0063] Реактор КЧО 100 может работать при любых подходящих рабочих параметрах, которые могут обеспечивать синтез-газ желаемого состава (например, синтез-газ с желаемым содержанием  $\text{CO}_2$ , такой как синтез-газ с содержанием  $\text{CO}_2$  приблизительно от 0,1 до 5% мол.); например, реактор КЧО 100 может работать при относительно низком давлении и необязательно при относительно низком молярном отношении  $\text{C/O}$  в смеси реагентов КЧО 10. Без намерения быть связанными какой-либо теорией, считают, что для данной температуры выходящего потока КЧО (например, целевой температуры выходящего потока КЧО) и данного молярного отношения  $\text{C/O}$  в смеси реагентов КЧО молярное отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  в полученном синтез-газе растет с уменьшением давления. Кроме того, без намерения быть связанными какой-либо теорией и в соответствии с принципом Ле Шателье, равновесие реакции риформинга, представленной уравнением (3), при понижении давления будет смещено в сторону получения  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ : реакция риформинга идет от 2 молей реагентов ( $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) до 4 молей продуктов ( $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ ), а снижение давления будет способствовать смещению равновесия реакции в сторону образования  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ . Реакция риформинга, представленная уравнением (3), может приводить к синтез-газу, имеющему молярное отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  равное 3, что больше, чем молярное отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  равное 2, для синтез-газа, полученного в соответствии с реакцией КЧО, представленной уравнением (1).

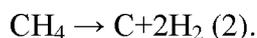
[0064] В одном аспекте реактор КЧО 100 может работать при давлении КЧО приблизительно меньше чем 30 бар(изб.), или же приблизительно меньше чем 25 бар(изб.), или же приблизительно меньше чем 20 бар(изб.), или же приблизительно меньше чем 10 бар(изб.), или же приблизительно от 1 до 30 бар(изб.), или же приблизительно от 1 до 25 бар(изб.), или же приблизительно от 1 до 20 бар(изб.), или, с другой стороны, приблизительно от 1 до 10 бар(изб.). В таком аспекте реактор КЧО 100 может работать при (i) температуре выходящего потока КЧО (например, целевой температура выходящего потока КЧО), равной или больше чем приблизительно  $750^\circ\text{C}$ , или же равной или больше чем приблизительно  $800^\circ\text{C}$ , или же равной или больше чем приблизительно  $850^\circ\text{C}$ , или же приблизительно от 750 до  $1150^\circ\text{C}$ , или же приблизительно от 800 до  $1125^\circ\text{C}$  или, с другой стороны, приблизительно от 850 до  $1100^\circ\text{C}$ ; и/или при (ii) молярном отношении  $\text{C/O}$  в смеси реагентов КЧО 10 приблизительно меньше чем 2,2:1, или приблизительно меньше чем 2:1, или приблизительно меньше чем 1,9:1, или же приблизительно от 0,9:1 до 2,2:1, или же приблизительно от 1:1 до 2:1 или, с другой стороны, приблизительно от 1,1:1 до 1,9:1.

[0065] В некоторых аспектах реактор КЧО 100 может работать при давлении КЧО приблизительно меньше чем 30 бар(изб.), при температуре выходящего потока КЧО

(например, целевой температуре выходящего потока КЧО), равной или больше чем приблизительно  $750^{\circ}\text{C}$ , при молярном отношении С/О в смеси реагентов КЧО 10 приблизительно меньше чем 2,2:1 и при молярном отношении П/С в смеси реагентов КЧО приблизительно от 0,2:1 до 0,8:1.

[0066] Реактор КЧО может работать при любых подходящих рабочих параметрах, которые могут давать синтез-газ желаемого состава (например, синтез-газ с желаемым содержанием  $\text{CO}_2$ , такой как синтез-газ с содержанием  $\text{CO}_2$  приблизительно от 0,1 до 5% мол.); например, реактор КЧО 100 может работать при относительно высоком молярном отношении С/О в смеси реагентов КЧО 10 и необязательно при относительно низком давлении.

[0067] Когда присутствует избыток углеводородов (например, метана), часть углеводородов может подвергаться реакции термического разложения, например, как представлено уравнением (2):



Реакция разложения углеводородов, таких как метан, усиливается при повышенных температурах и повышает содержание водорода в выходящем потоке реактора КЧО 15 и/или синтез-газе 20. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания и без намерения быть связанными какой-либо теорией, хотя процентное содержание углеводородов в смеси реагентов КЧО 10, которая подвергается реакции разложения (например, реакции разложения, представленной уравнением (2)), растет с увеличением молярного отношения С/О в смеси реагентов КЧО 10, часть углеводородов может подвергаться реакции разложения до углерода (С) и  $\text{H}_2$  даже при относительно низких молярных отношениях С/О в смеси реагентов КЧО 10 (например, молярном отношении С/О в смеси реагентов КЧО 10 приблизительно меньше чем 2:1).

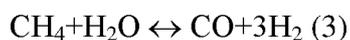
[0068] В одном аспекте реактор КЧО 100 может работать при молярном отношении С/О в смеси реагентов КЧО 10, равном или больше чем приблизительно 2:1, или же равном или больше чем приблизительно 2,2:1, или же равном или больше чем приблизительно 2,4:1, или же равном или больше чем приблизительно 2,6:1, или же приблизительно от 2:1 до 3:1, или же приблизительно от 2,2:1 до 3:1, или же приблизительно от 2,4:1 до 3:1 или, с другой стороны, приблизительно от 2,6:1 до 3:1. В таком аспекте реактор КЧО 100 может работать при (i) давлении КЧО приблизительно меньше чем 30 бар(изб.), или же приблизительно меньше чем 25 бар(изб.), или же приблизительно меньше чем 20 бар(изб.), или же приблизительно меньше чем 10 бар(изб.), или же приблизительно от 1 до 30 бар(изб.), или же приблизительно от 1 до 25 бар(изб.), или же приблизительно от 1 до 20 бар(изб.), или же приблизительно от 1 до 10 бар(изб.); и/или при (ii) температуре выходящего потока КЧО (например, целевой температуре выходящего потока КЧО), равной или больше чем приблизительно  $750^{\circ}\text{C}$ , или же равной или больше чем приблизительно  $800^{\circ}\text{C}$ , или же равной или больше чем приблизительно  $850^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно от  $750$  до  $1150^{\circ}\text{C}$ , или же приблизительно

от 800 до 1125°C или, с другой стороны, приблизительно от 850 до 1100°C.

[0069] В некоторых аспектах реактор КЧО 100 может работать при давлении КЧО приблизительно меньше чем 30 бар(изб.), при температуре выходящего потока КЧО (например, целевой температуре выходящего потока КЧО), равной или больше чем приблизительно 750°C, и при молярном отношении С/О в смеси реагентов КЧО 10, равном или больше чем приблизительно 2:1.

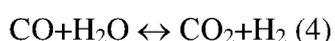
[0070] В одном аспекте смесь реагентов КЧО 10 может дополнительно содержать разбавитель, такой как вода и/или водяной пар. Реактор КЧО 100 может работать при любых подходящих рабочих параметрах, которые могут давать синтез-газ желаемого состава (например, синтез-газ с желаемым содержанием CO<sub>2</sub>, такой как синтез-газ с содержанием CO<sub>2</sub> приблизительно от 0,1 до 5% моль); например, реактор КЧО 100 может работать с введением воды и/или водяного пара в реактор КЧО 100.

[0071] Обычно разбавитель инертен по отношению к реакции КЧО, например, разбавитель не участвует в реакции КЧО (например, реакции КЧО, представленной уравнением (1)). Однако, как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, некоторые разбавители (например, вода, водяной пар и т.д.) могут подвергаться химическим реакциям, отличным от реакции КЧО, внутри реактора 100 КЧО, и могут менять состав получаемого синтез-газа (например, выходящего потока реактора КЧО 15 и/или синтез-газа 20). Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, воду и/или водяной пар можно использовать для изменения состава производимого синтез-газа. Пар может реагировать с метаном, например, как показано в уравнении (3):



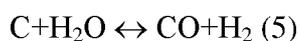
[0072] В одном аспекте разбавитель, содержащий воду и/или водяной пар, может повышать содержание водорода в получаемом синтез-газе (например, в выходящем потоке реактора КЧО 15 и/или в синтез-газе 20). Например, в аспектах, где смесь реагентов КЧО 10 включает разбавитель воду и/или водяной пар, полученный синтез-газ (например, выходящий поток реактора КЧО 15 и/или синтез-газ 20) может быть охарактеризован молярным отношением водорода к монооксиду углерода, которое растет при сравнении с молярным отношением водорода к монооксиду углерода в синтез-газе, полученном с помощью аналогичного в остальном процесса, проводимого со смесью реагентов, содержащей углеводороды и кислород, без разбавителя воды и/или водяного пара.

[0073] Кроме того, в присутствии воды и/или водяного пара в реакторе КЧО 100 монооксид углерода может реагировать с водой и/или водяным паром с образованием диоксида углерода и водорода посредством реакции конверсии водяного газа (WGS), например как представлено уравнением (4):

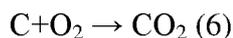


Хотя реакция WGS может повышать молярное отношение H<sub>2</sub>/CO в синтез-газе, производимом в реакторе КЧО 200, она также дает CO<sub>2</sub>.

[0074] Когда в реакторе присутствует углерод (например, кокс; С, образующийся в результате реакции разложения, представленной уравнением (2)), разбавить вода и/или водяной пар может реагировать с углеродом и давать дополнительные количества СО и Н<sub>2</sub>, например, как представлено уравнением (5):



[0075] Кроме того, поскольку кислород присутствует в смеси реагентов КЧО 10, углерод, присутствующий в реакторе (например, кокс; С, образующийся в результате реакции разложения, представленной уравнением (2)), также может реагировать с кислородом, например, как представлено уравнением (6):

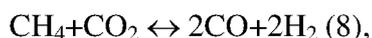


[0076] Кроме того, СО<sub>2</sub> может реагировать с углеродом (например, с коксом С, образующимся в результате реакции разложения, представленной уравнением (2)), например как представлено уравнением (7):



тем самым уменьшая количество СО<sub>2</sub> в получаемом синтез-газе (например, в выходящем потоке реактора КЧО 15 и/или в синтез-газе 20).

[0077] Более того, СО<sub>2</sub> может реагировать с метаном в реакции сухого риформинга, например, как представлено уравнением (8):



тем самым уменьшая количество СО<sub>2</sub> в получаемом синтез-газе (например, в выходящем потоке реактора КЧО 15 и/или в синтез-газе 20).

[0078] В одном аспекте реактор КЧО 100 может работать при молярном отношении водяного пара к углероду (П/С) в смеси реагентов КЧО приблизительно меньше чем 2,4:1, или же приблизительно меньше чем 2:1, или же приблизительно меньше чем 1,5:1, или же приблизительно меньше чем 1:1, или же приблизительно меньше чем 0,8:1, или же приблизительно меньше чем 0,5:1, или же приблизительно от 0,01:1 до менее чем 2,4:1, или же приблизительно от 0,05:1 до 2:1, или же приблизительно от 0,1:1 до 1,5:1, или же приблизительно от 0,15:1 до 1:1 или, с другой стороны, приблизительно от 0,2:1 до 0,8:1, где молярное отношение П/С означает общее количество молей воды (Н<sub>2</sub>О) в смеси реагентов, поделенное на общее количество молей углерода (С) углеводородов в смеси реагентов. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, водяной пар, который вводят в реактор для использования в качестве разбавителя в реакции КЧО, раскрытой в изобретении, присутствует в значительно меньших количествах, чем количества водяного пара, используемого в процессах парового риформинга (например, ПРМ), и, как таковой, способ получения синтез-газа, раскрытый в данном документе, может давать синтез-газ с меньшими количествами водорода по сравнению с количествами водорода в синтез-газе, полученном посредством парового риформинга.

[0079] Молярное отношение П/С в смеси реагентов КЧО 10 может быть отрегулировано на основании желаемой температуры выходящего потока КЧО (например,

целевой температуры выходящего потока КЧО), чтобы увеличить (например, максимизировать) содержание  $H_2$  в полученном синтез-газе. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, реакция (3), которая потребляет водяной пар в реакторе КЧО 100, является предпочтительной по сравнению с реакцией конверсии водяного газа (WGS) (4) в реакторе КЧО 100, поскольку реакция (3) позволяет увеличить содержание  $H_2$  в полученном синтез-газе, а также отношение  $M$  полученного синтез-газа, где отношение  $M$  представляет собой молярное отношение, определяемое как  $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$ .

[0080] В одном аспекте количество метана, который реагирует согласно реакции (3) в реакторе КЧО 100, меньше количества метана, который реагирует согласно реакции (1) в реакторе КЧО 100. В одном аспекте приблизительно меньше чем 50% мол., или же приблизительно меньше чем 40% мол., или же приблизительно меньше чем 30% мол., или же приблизительно меньше чем 20% мол., или же приблизительно меньше чем 10% мол. углеводородов (например, метана) реагируют с водяным паром в реакторе КЧО 100.

[0081] Без намерения быть связанными какой-либо теорией, считают, что присутствие воды и/или водяного пара в реакторе КЧО 100 меняет воспламеняемость смеси реагентов КЧО 10, тем самым обеспечивая более широкий практический интервал молярных отношений  $C/O$  в смеси реагентов КЧО 10. Кроме того, без намерения быть связанными какой-либо теорией считают, что присутствие воды и/или водяного пара в реакторе КЧО 100 позволяет использовать более низкие молярные отношения  $C/O$  в смеси реагентов КЧО 10. Более того, без намерения быть связанными какой-либо теорией считают, что присутствие воды и/или водяного пара в реакторе КЧО 100 позволяет эксплуатировать реактор КЧО 100 при относительно высоких давлениях.

[0082] В одном аспекте реактор КЧО 100 может работать в присутствии воды и/или водяного пара при давлении КЧО, равном или больше чем приблизительно 10 бар(изб.), или же равном или больше чем приблизительно 20 бар(изб.), или же равном или больше чем приблизительно 25 бар(изб.), или же равном или больше чем приблизительно 30 бар(изб.), или же равном или больше чем приблизительно 35 бар(изб.), или же равном или больше чем приблизительно 40 бар(изб.), или же равном или больше чем приблизительно 50 бар(изб.)

[0083] В одном аспекте реактор КЧО 100 может работать в присутствии воды и/или водяного пара при молярном отношении  $C/O$  в смеси реагентов КЧО 10 приблизительно меньше чем 2,2:1, или же приблизительно меньше чем 2:1, или приблизительно меньше чем 1,9:1, или же приблизительно от 0,9:1 до 2,2:1, или же приблизительно от 1:1 до 2:1 или, с другой стороны, приблизительно от 1,1:1 до 1,9:1.

[0084] Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, введение воды и/или водяного пара в реактор КЧО 100 может приводить к увеличению количества непрореагировавших углеводородов в выходящем потоке реактора КЧО 15 и/или в синтез-газе 20. Кроме того, как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, в процессах

производства метанола обычно допускаются ограниченные количества непрореагировавших углеводородов в синтез-газе.

[0085] В некоторых аспектах выходящий поток реактора КЧО 15 и/или синтез-газ 20 могут содержать приблизительно меньше чем 7,5% мол., или же приблизительно меньше чем 5% мол., или, с другой стороны, приблизительно меньше чем 2,5% мол. углеводородов (например, непрореагировавших углеводородов, непрореагировавшего  $\text{CH}_4$ ). В таких аспектах выходящий поток реактора КЧО 15 и/или синтез-газ 20 могут быть получены в способе КЧО, в котором используют воду и/или пар. В таких аспектах выходящий поток реактора КЧО 15 и/или синтез-газ 20 могут быть использованы для синтеза метанола.

[0086] В некоторых аспектах реактор КЧО 100 может работать при молярном отношении П/С в смеси реагентов КЧО приблизительно меньше чем 1:1, при давлении КЧО приблизительно меньше чем 30 бар(изб.) и молярном отношении С/О в смеси реагентов КЧО 10 приблизительно меньше чем 2,2:1.

[0087] В одном аспекте способ производства метанола, раскрытый в данном документе, может включать (i) извлечение выходящего потока реактора КЧО 15 из реактора КЧО 100, где выходящий поток реактора КЧО 15 содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, воду и непрореагировавшие углеводороды; и (ii) переработку, по меньшей мере, части выходящего потока реактора КЧО 15 с получением синтез-газа 20; где (1) содержание  $\text{CO}_2$  в синтез-газе 20 ниже, чем содержание  $\text{CO}_2$  в выходящем потоке реактора КЧО 15; и/или (2) содержание  $\text{H}_2$  в синтез-газе 20 больше, чем содержание  $\text{H}_2$  в выходящем потоке реактора КЧО 15. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, даже если поток, выходящий из реактора (например, выходящий поток реактора КЧО 15), извлеченный из реактора КЧО 100, характеризуется (1) содержанием  $\text{CO}_2$  от приблизительно от 0,1 до 5% мол. и/или (2) молярным отношением  $\text{H}_2/\text{CO}$  больше чем приблизительно 1,9, выходящий поток реактора может быть дополнительно переработан для уменьшения содержания  $\text{CO}_2$  и/или увеличения содержания водорода в выходящем потоке реактора для получения синтез-газа желаемого состава.

[0088] В одном аспекте стадия переработки, по меньшей мере, части выходящего потока реактора КЧО 15 для получения синтез-газа 20 может включать удаление, по меньшей мере, части диоксида углерода из выходящего потока реактора КЧО 15 с получением синтез-газа 20. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, и без намерения быть связанными с какой-либо теорией, хотя молярное отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  в синтез-газе не меняется при удалении диоксида углерода из синтез-газа, концентрация водорода в синтез-газе растет за счет удаления диоксида углерода из синтез-газа. Однако отношение М синтез-газа меняется с изменением содержания диоксида углерода в синтез-газе, причем отношение М представляет собой молярное отношение, определяемое как  $(\text{H}_2 - \text{CO}_2)/(\text{CO} + \text{CO}_2)$ . Выходящий поток реактора КЧО 15 характеризуют отношением М выходящего потока

реактора КЧО 15. Синтез-газ 20 характеризуют отношением  $M$  синтез-газа 20. В аспектах, где синтез-газ 20 получают путем удаления, по меньшей мере, части диоксида углерода из выходящего потока реактора КЧО 15, синтез-газ 20 может характеризоваться отношением  $M$ , которое больше отношения  $M$  выходящего потока реактора КЧО 15.

[0089] В одном аспекте выходящий поток реактора КЧО 15 может быть охарактеризован отношением  $M$  приблизительно от 1,2 до 1,8, или же приблизительно от 1,6 до 1,78 или, с другой стороны, приблизительно от 1,7 до 1,78.

[0090] В некоторых аспектах, по меньшей мере, часть выходящего потока реактора КЧО 15, может быть введена в сепаратор  $\text{CO}_2$  (например, скруббер  $\text{CO}_2$ ) для получения синтез-газа 20, где синтез-газ 20 может характеризоваться отношением  $M$ , которое больше, чем отношение  $M$  в выходящем потоке реактора КЧО 15. Сепаратор  $\text{CO}_2$  может включать удаление  $\text{CO}_2$  путем абсорбции амином (например, моноэтаноламином) (например, аминную очистку), адсорбции при перепаде давления (PSA), адсорбции при колебании температуры, с помощью газоразделительных мембран (например, пористых неорганических мембран, мембран из палладия, полимерных мембран, цеолитов и т.д.), с помощью криогенного разделения и т.п., или их комбинаций. В одном аспекте стадия удаления, по меньшей мере, части диоксида углерода из выходящего потока реактора КЧО 15 с получением синтез-газа 20 может включать удаление  $\text{CO}_2$  путем абсорбции амином. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, синтез-газ, обедненный  $\text{CO}_2$ , имеет более высокое отношение  $M$ , чем синтез-газ, обогащенный  $\text{CO}_2$ , так как чем ниже содержание  $\text{CO}_2$  в синтез-газе, тем выше отношение  $M$  синтез-газа.

[0091] В одном аспекте синтез-газ 20 может быть охарактеризован отношением  $M$  приблизительно от 1,9 до 2,2, или же приблизительно от 1,95 до 2,1, или же приблизительно от 1,98 до 2,06.

[0092] Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, если выходящий поток реактора КЧО 15 имеет содержание  $\text{CO}_2$  приблизительно от 0,1 до 5% мол., стадия удаления, по меньшей мере, части диоксида углерода из выходящего потока реактора КЧО 15 для получения синтез-газа 20 может быть выполнена, но это не обязательно. Например, побочные реакции, представленные уравнениями (7) и/или (8), могут приводить к выходящему потоку реактора КЧО 15, который имеет содержание  $\text{CO}_2$  приблизительно от 0,1 до 5% мол.

[0093] В одном аспекте выходящий поток реактора КЧО 15 и/или синтез-газ 20 могут иметь содержание  $\text{CO}_2$  приблизительно меньше чем 5% мол., или же приблизительно меньше чем 4% мол., или же приблизительно меньше чем 3% мол., или же приблизительно меньше чем 2% мол., или же приблизительно меньше чем 1% мол., или же приблизительно от 0,1 до 5% мол., или же приблизительно от 0,25 до 4% мол. или, с другой стороны, приблизительно от 0,5 до 3% мол.

[0094] В одном аспекте выходящий поток реактора КЧО 15 и/или синтез-газ 20 могут быть охарактеризованы молярным отношением монооксида углерода к диоксиду

углерода ( $\text{CO}/\text{CO}_2$ ), равным или больше чем приблизительно 5, или же равным или больше чем приблизительно 7,5, или же равным или больше чем приблизительно 10, или же равным или больше чем приблизительно 12,5 или, с другой стороны, равным или больше чем приблизительно 15.

[0095] Содержание  $\text{CO}_2$  в синтез-газе (например, в выходящем потоке реактора КЧО 15 и/или синтез-газе 20) можно регулировать, как более подробно описано в находящейся на одновременном рассмотрении предварительной заявке на патент США № 62/787574 под названием «Hydrogen Enrichment in Syngas Produced via Catalytic Partial Oxidation»), которая включена в настоящий документ посредством ссылки во всей полноте.

[0096] В одном аспекте стадия переработки, по меньшей мере, части выходящего потока реактора КЧО 15 для получения синтез-газа 20 может включать приведение в контакт выходящего потока синтез-газа реактора ПРМ 12, по меньшей мере, с частью выходящего потока реактора КЧО 15 и/или, по меньшей мере, с частью синтез-газа 20 перед введением выходящего потока реактора КЧО 15 и/или синтез-газа 20 в метанольный реактор 200, соответственно; при этом выходящий поток синтез-газа реактора ПРМ 12 может повышать содержание  $\text{H}_2$  в выходящем потоке реактора КЧО 15 и/или в синтез-газе 20, соответственно.

[0097] В одном аспекте, по меньшей мере, часть 12а выходящего потока синтез-газа реактора ПРМ 12 может быть введена в контакт, по меньшей мере, с частью выходящего потока реактора КЧО 15 с получением синтез-газа 20.

[0098] В одном аспекте, по меньшей мере, часть 12с выходящего потока синтез-газа реактора ПРМ 12 может быть введена в контакт, по меньшей мере, с частью выходящего потока сепаратора  $\text{CO}_2$  с получением синтез-газа 20.

[0099] Выходящий поток синтез-газа реактора ПРМ 12 может быть получен путем взаимодействия посредством реакции ПРМ (например, реакции, представленной уравнением (3)), смеси реагентов ПРМ 11 в реакторе ПРМ 110 с получением выходящего потока синтез-газа реактора ПРМ 12; где смесь реагентов ПРМ 11 содержит метан и водяной пар; и где выходящий поток синтез-газа реактора ПРМ 12 содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, воду и непрореагировавший метан. Обычно ПРМ описывает каталитическую реакцию метана и водяного пара с образованием монооксида углерода и водорода в соответствии с реакцией, представленной уравнением (3). Катализаторы парового риформинга могут включать любой подходящий коммерчески доступный катализатор парового риформинга; никель (Ni) и/или родий (Rh) в качестве активных металлов на оксиде алюминия; или их комбинации. При ПРМ используют довольно повышенные молярные отношения П/С по сравнению с молярными отношениями П/С, используемыми при КЧО. Например, ПРМ может быть охарактеризован молярным отношением П/С, равным или больше чем приблизительно 2,5, или же равным или больше чем приблизительно 2,7, или же равным или больше чем приблизительно 3,0. Кроме того, выходящий поток синтез-газа реактора ПРМ 12 может

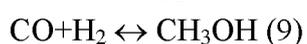
быть охарактеризован молярным отношением  $H_2/CO$ , равным или больше чем приблизительно 2,5, или же равным или больше чем приблизительно 2,7 или, с другой стороны, равным или больше чем приблизительно 2,9. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, и без намерения быть связанными какой-либо теорией, реакция ПРМ, представленная уравнением (3), может давать синтез-газ с молярным отношением  $H_2/CO$ , имеющим теоретический стехиометрический предел 3,0 (то есть, реакция ПРМ, представленная уравнением (3), дает 3 моля  $H_2$  на каждый 1 моль  $CO$ ). Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, теоретический стехиометрический предел 3,0 для молярного отношения  $H_2/CO$  в реакции ПРМ не может быть достигнут, поскольку реагенты подвергаются побочным реакциям в условиях, используемых для реакции ПРМ. Отношение  $M$  выходящего потока синтез-газа реактора ПРМ 12 больше, чем отношение  $M$  выходящего потока реактора КЧО 15.

[00100] В некоторых аспектах, по меньшей мере, часть 12b выходящего потока синтез-газа реактора ПРМ 12 может быть подана в реактор КЧО 100 с получением выходящего потока реактора КЧО 15. В таких аспектах выходящий поток синтез-газа реактора ПРМ 12 содержит непрореагировавшие углеводороды (например,  $CH_4$ ), которые могут участвовать в реакции КЧО, представленной уравнением (1). Поскольку выходящий поток синтез-газа реактора ПРМ 12 имеет довольно высокое молярное отношение  $H_2/CO$  (например, равное или больше чем приблизительно 2,5), синтез-газ, извлеченный из реактора КЧО, может иметь молярное отношение  $H_2/CO$ , которое больше, чем молярное отношение  $H_2/CO$  в синтез-газе, полученном с помощью аналогичного в остальном процесса КЧО без подачи выходящего потока синтез-газа реактора ПРМ 12 в реактор КЧО 100.

[00101] В аспектах, где выходящий поток реактора КЧО 15 и/или синтез-газ 20 характеризуются отношением  $M$  приблизительно от 1,8 до 2,2, выходящий поток реактора КЧО 15 и/или синтез-газ 20 также могут быть использованы для производства метанола.

[00102] В одном аспекте способ производства метанола, раскрытый в данном документе, может включать стадию введения, по меньшей мере, части выходящего потока реактора КЧО 15 и/или синтез-газа 20 в метанольный реактор 200 с получением выходящего потока метанольного реактора 30; где выходящий поток метанольного реактора 30 содержит метанол, воду, водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды. Метанольный реактор 200 может представлять собой любой реактор, подходящий для реакции синтеза метанола из  $CO$  и  $H_2$ , такой как, например, изотермический реактор, адиабатический реактор, реактор с тонким струйным слоем, реактор с псевдооживленным слоем, суспензионный реактор, петлевой реактор и т.п., охлаждаемый многотрубный реактор и т.п., или их комбинации.

[00103] Обычно  $CO$  и  $H_2$  могут быть превращены в метанол ( $CH_3OH$ ), например, как представлено уравнением (9):



Также  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  также могут быть превращены в метанол, например, как представлено уравнением (10):



Без намерения быть связанными какой-либо теорией, считают, что чем ниже содержание  $\text{CO}_2$  в выходящем потоке реактора КЧО 15 и/или синтез-газе 20, тем меньше количество воды, произведенной в метанольном реакторе 200. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, синтез-газ, полученный с помощью ПРМ, имеет довольно высокое содержание водорода (по сравнению с содержанием водорода в синтез-газе, произведенном с помощью КЧО), а синтез-газ с повышенным содержанием водорода может способствовать превращению  $\text{CO}_2$  в метанол, например, как представлено уравнением (10), что, в свою очередь, может приводить к повышенному содержанию воды в потоке сырого метанола (например, в потоке сырого метанола 40).

[00104] Синтез метанола из  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  является каталитическим процессом и чаще всего его проводят в присутствии катализаторов на основе меди. Метанольный реактор 200 может содержать катализатор для производства метанола, такой как любой подходящий коммерческий катализатор, используемый для синтеза метанола. Неограничивающие примеры катализаторов для производства метанола, подходящих для использования в метанольном реакторе 200 в настоящем изобретении, включают  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu/ZnO}$ ,  $\text{Cu/ThO}_2$ ,  $\text{Cu/Zn/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu/Zr}$  и т.п., или их комбинации.

[00105] В одном аспекте способ производства метанола, раскрытый в данном документе, может включать стадию разделения, по меньшей мере, части выходящего потока метанольного реактора 30 на поток сырого метанола 40 и поток пара 50; где поток сырого метанола 40 содержит метанол и воду; где поток пара 50 содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды. Выходящий поток метанольного реактора 30 может быть разделен на поток сырого метанола 40 и поток пара 50 в газожидкостном сепараторе 300, таком как парожидкостный сепаратор, испарительный барабан, газоотделитель, сборник конденсата, приемный сепаратор компрессора и т.д.

[00106] В одном аспекте поток сырого метанола 40 может содержать воду в количестве приблизительно меньше чем 10% масс., или же приблизительно меньше чем 8% масс., или же приблизительно меньше чем 6% масс., или же приблизительно меньше чем 4% масс., или же приблизительно меньше чем 3% масс., или же приблизительно меньше чем 2% масс. или, с другой стороны, приблизительно меньше чем 1% масс. из расчета на общую массу потока сырого метанола 40.

[00107] В одном аспекте поток сырого метанола 40 может содержать метанол в количестве, равном или больше чем приблизительно 90% масс., или же равном или больше чем приблизительно 92% масс., или же равном или больше чем приблизительно 94% масс., или же равном или больше чем приблизительно 96% масс., или же равном или больше чем приблизительно 97% масс., или же равном или больше чем приблизительно 98% масс., или, с другой стороны, равном или больше чем приблизительно 99% масс. от

общей массы потока сырого метанола 40.

[00108] В одном аспекте способ производства метанола, раскрытый в данном документе, может включать стадию разделения, по меньшей мере, части потока сырого метанола 40 в дистилляционном узле 400 на поток метанола 45 и поток воды 46, где дистилляционный узел 400 включает одну или несколько дистилляционных колонн. Поток воды 46 содержит воду и остаточный метанол. Как правило, одна или несколько дистилляционных колонн могут разделять компоненты потока сырого метанола 40 на основе их температур кипения. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, чем выше содержание воды в потоке сырого метанола 40, тем больше энергии будет затрачено в дистилляционном узле для очистки метанола.

[00109] В одном аспекте поток метанола 45 может содержать метанол в количестве, равном или больше чем приблизительно 95% масс., или же равном или больше чем приблизительно 97,5% масс., или же равном или больше чем приблизительно 99% масс., или, с другой стороны, равным или больше чем приблизительно 99,9% масс. из расчета на общую массу потока метанола 45.

[00110] В одном аспекте способ производства метанола, раскрытый в данном документе, может включать стадию разделения, по меньшей мере, части потока пара 50 на поток водорода 51 и поток остаточного газа 52, где поток водорода 51 содержит, по меньшей мере, часть водорода потока пара 50, где поток остаточного газа 52 содержит монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды. Поток пара 50 может быть разделен на поток водорода 51 и поток остаточного газа 52 в узле извлечения водорода 500, таком как узел PSA, узел мембранного разделения, узел криогенного разделения и т.п., или их комбинации.

[00111] В одном аспекте, по меньшей мере, часть потока остаточного газа 52 может быть выведена. В одном аспекте, по меньшей мере, часть потока остаточного газа 52 может быть использована в качестве топлива, например, для предварительного нагрева смеси реагентов КЧО 10 и/или реактора ПРМ 110.

[00112] В одном аспекте способ производства метанола, раскрытый в данном документе, может включать рециркуляцию, по меньшей мере, части 51а потока водорода 51 в метанольный реактор 200, например, с помощью выходящего потока реактора КЧО 15 и/или синтез-газа 20.

[00113] В одном аспекте способ производства метанола может включать стадии (а) взаимодействия посредством реакции каталитического частичного окисления (КЧО) смеси реагентов КЧО 10 в реакторе КЧО 100 с получением выходящего потока реактора КЧО 15; где смесь реагентов КЧО 10 содержит углеводороды, кислород и необязательно водяной пар; где реактор КЧО 100 содержит катализатор КЧО; где выходящий поток реактора КЧО 15 содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, воду и непрореагировавшие углеводороды; (б) охлаждения, по меньшей мере, части выходящего потока реактора КЧО 15 с получением охлажденного выходящего потока реактора КЧО и технологического тепла (например, которое может быть рекуперировано и использовано в

качестве тепловой энергии); (с) удаления, по меньшей мере, части воды из охлажденного выходящего потока реактора КЧО с получением дегидратированного выходящего потока реактора КЧО, где дегидратированный выходящий поток реактора КЧО содержит  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  и непрореагировавшие углеводороды; (d) удаления, по меньшей мере, части диоксида углерода из дегидратированного выходящего потока реактора КЧО в сепараторе  $CO_2$  150 с получением синтез-газа 20, где синтез-газ 20 содержит диоксид углерода в количестве приблизительно от 0,1 до 5% мол.; (е) введения, по меньшей мере, части синтез-газа 20 в метанольный реактор 200 с получением выходящего потока метанольного реактора 30; где выходящий поток метанольного реактора 30 содержит метанол, воду, водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды; (f) разделения, по меньшей мере, части выходящего потока метанольного реактора 30 в газожидкостном сепараторе 300 на поток сырого метанола 40 и поток пара 50, где поток сырого метанола 40 содержит метанол и воду, поток пара 50 содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды; и где поток сырого метанола 40 содержит воду в количестве приблизительно меньше чем 5% масс. из расчета на общую массу потока сырого метанола 40; (g) разделения, по меньшей мере, части потока сырого метанола 40 в дистилляционном узле 400 на поток метанола 45 и поток воды 46, где дистилляционный узел включает одну или несколько дистилляционных колонн; (h) разделения, по меньшей мере, части потока пара 50 в узле извлечения водорода 500 на поток водорода 51 и поток остаточного газа 52, где поток водорода 51 содержит, по меньшей мере, часть водорода потока пара 50, и где поток остаточного газа 52 содержит монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды; и (i) рециркуляции, по меньшей мере, части 51а потока водорода 51 в метанольный реактор 200. В таком аспекте реактор КЧО 100 характеризуется молярным отношением П/С в смеси реагентов КЧО 10 приблизительно меньше чем 0,5:1; где часть углеводородов в смеси реагентов КЧО 10 подвергается разложению до углерода и водорода, при этом, по меньшей мере, часть углерода реагирует с диоксидом углерода в реакторе КЧО 100 с образованием монооксида углерода, и/или где, по меньшей мере, часть углерода реагирует с водой в реакторе КЧО 100 с образованием монооксида углерода и водорода.

[00114] В одном аспекте способ производства метанола, раскрытый в данном документе, преимущественно может показывать улучшения одной или нескольких характеристик процесса по сравнению с другим аналогичным процессом, в котором в метанольный реактор вводят синтез-газ, содержащий диоксид углерода в количестве, равном или больше чем приблизительно 5% мол. Раскрытый здесь способ производства метанола преимущественно может снижать общее потребление энергии при производстве метанола за счет снижения содержания воды в сыром метаноле. Раскрытый здесь способ производства метанола преимущественно может снижать содержание воды в сыром метаноле за счет снижения содержания  $CO_2$  в синтез-газе, который вводят в метанольный реактор.

[00115] Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с

помощью этого описания, качество синтез-газа (например, состав синтез-газа), который подают в конкретный процесс (например, процесс производства метанола), может оказывать сильное влияние на расходы потоков, а также на селективность продукта. Например, в случае процесса производства метанола состав синтез-газа, используемый для производства метанола, может менять состав сырого метанола, извлекаемого из реактора производства метанола (например, петлевого реактора), где сырой метанол может быть обогащен метанолом (в отличие от воды), тем самым выгодно меняя процесс после метанольного реактора благодаря уменьшенным потокам рециркуляции (из-за наличия только необходимого количества водорода в синтез-газе), а также уменьшенного количества воды в сыром метанольном продукте. Таким образом, процесс производства метанола может быть более энергоэффективным за счет более низкого энергопотребления на участке очистки метанола. Поскольку количество  $\text{CO}_2$  в синтез-газе уменьшается (например, по сравнению с синтез-газом, содержащим диоксид углерода в количестве, равном или больше чем приблизительно 5% мол.), контуры рециркуляционного потока будут иметь меньший размер, и потребуются компрессоры рециркулируемого газа меньшего объемного расхода и, следовательно, потребляющие меньше электроэнергии. Процесс производства метанола может быть более эффективным с точки зрения углекислого газа за счет экономии углеводородного сырья (например, природного газа), используемого при производстве синтез-газа (например, меньшее количество углерода превращается в  $\text{CO}_2$ ). Применительно к настоящему описанию углеродная эффективность определяется как отношение количества молей углерода, присутствующего в потоке метанола (например, потоке метанола 45), к количеству молей углерода в смеси реагентов КЧО (например, смеси реагентов КЧО 10).

[00116] В одном аспекте способ производства метанола, раскрытый в данном документе, преимущественно может давать коэффициент поточной эксплуатации метанольного реактора, который больше, чем коэффициент поточной эксплуатации метанольного реактора в аналогичном во всем остальном процессе, в котором в метанольный реактор вводят синтез-газ, содержащий диоксид углерода в количестве, равном или больше чем приблизительно 5% мол. Применительно к настоящему описанию коэффициент поточной эксплуатации определяется как отношение количества дней в году, в течение которых реактор активно производит желаемый продукт, к количеству дней в календарном году.

[00117] В одном аспекте способ производства метанола, раскрытый в данном документе, преимущественно может обеспечить регулирование состава синтез-газа, получаемого с помощью КЧО (например, путем регулирования рабочих параметров КЧО), что, в свою очередь, может приводить преимущественно к снижению содержания воды в потоке сырого метанола.

[00118] В некоторых аспектах ПРМ можно успешно использовать в сочетании с КЧО, раскрытом в данном документе, для получения синтез-газа, имеющего состав, который может предпочтительно приводить к пониженному содержанию воды в потоке

сырого метанола.

[00119] Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, поскольку реакция КЧО является экзотермической, никакой дополнительной подачи тепла в виде сжигания топлива не требуется (за исключением предварительного нагрева реагентов в реакционной смеси, которую подают на участок производства синтез-газа) по сравнению с обычным паровым риформингом. Таким образом, описанный в изобретении способ получения синтез-газа может преимущественно генерировать меньше  $\text{CO}_2$  посредством сжигания топлива по сравнению с паровым риформингом. Дополнительные преимущества описанных здесь способов производства метанола могут быть очевидны для специалиста в данной области, рассматривающего данное изобретение.

### Примеры

[00120] Поскольку объект изобретения описан в целом, следующие примеры даны как частные варианты осуществления изобретения и демонстрируют его практическое применение и преимущества. Понятно, что примеры даны для иллюстрации и не предназначены для ограничения каким-либо образом описания прилагаемой формулы изобретения.

#### Пример 1

[00121] Содержание воды в системе производства метанола изучено на основании состава синтез-газа, используемого для синтеза метанола. Традиционный способ производства синтез-газа по технологии комбинированного риформинга (КР), которая объединяет паровой риформинг метана (ПРМ) с автотермическим риформингом (АТР), сравнивают со способом получения синтез-газа посредством КЧО, где каждый тип синтез-газа (то есть, из КР и КЧО) затем превращают в метанол.

[00122] В случае технологии КР синтез-газ производят традиционным способом.

[00123] В случае КЧО синтез-газ получают с двумя разными температурами предварительного нагрева смеси реагентов. Условия процесса меняют, как это понятно специалисту в данной области техники. Например, температура реакции составляет приблизительно от 800 до 1100°C.

[00124] Метанол производят по традиционной технологии, а содержание воды в потоке сырого метанола показано в таблице 1 для всех трех случаев.

Таблица 1

	ПРМ +АТР	КЧО Температура предварительного нагрева смеси реагентов 350°C	КЧО Температура предварительного нагрева смеси реагентов 520°C
Эффективность по всему углероду	77%	88%	91%
Отношение П/С для производства синтез-газа	1,5	0,2	0,2
Расход газа (млн. ст. куб.	0,6	0,46	0,47

м/час)			
Эмиссия всего CO <sub>2</sub>	23%	12%	9%
Вода в MeOH (% масс.)	20%	4%	3%
CO <sub>2</sub> в синтез-газе (% мол.)	7%	3%	2,5%
Молярное отношение CO/CO <sub>2</sub> синтез-газа	3	10	12
Значение M синтез газа	2,5	1,82	1,83

[00125] Данные в таблице 1 показывают, что при использовании КЧО для производства синтез-газа содержание воды в потоке сырого метанола может быть снижено с 20% масс. (КР) до 3-4% масс. (КЧО). Снижение содержания воды коррелирует со снижением содержания CO<sub>2</sub> в синтез-газе с 7% мол. (КР) до 2,5-3% мол. (КЧО), соответственно. Кроме того, общий КПД по углероду растет с уменьшением содержания CO<sub>2</sub> в синтез-газе.

[00126] Для подачи данной заявки на национальном уровне в США все публикации и патенты, упомянутые в этом описании, полностью включены в настоящий документ посредством ссылки для описания и раскрытия конструкций и методологий, описанных в этих публикациях, которые могут быть использованы в связи со способами данного изобретения. Любые публикации и патенты, обсуждаемые здесь, предоставлены исключительно для их раскрытия до даты подачи настоящей заявки. Ничто в данном документе не должно толковаться как признание того, что изобретатели не имеют права датировать такое раскрытие задним числом на основании предшествующего изобретения.

[00127] В любой заявке, поданной в Ведомство США по патентам и товарным знакам, предоставляется реферат этой заявки с целью удовлетворения требований 37 CFR § 1.72 и цели, изложенной в 37 CFR § 1.72 (b), «чтобы позволить Ведомству США по патентам и товарным знакам и общественности в целом быстро определить на основе беглого просмотра характер и суть технического раскрытия». Следовательно, реферат этой заявки не предназначен для использования при толковании объема формулы изобретения или для ограничения объема предмета, раскрытого в данном документе. Более того, любые заголовки, которые могут быть использованы в данном документе, также не предназначены для использования с целью толкования объема формулы изобретения или с целью ограничения объема предмета, раскрытого в данном документе. Любое использование прошедшего времени для описания примера, иначе обозначенного как конструктивный или пророческий, не предназначено для отражения того, что конструктивный или пророческий пример действительно был приведен в исполнение.

#### **Дополнительное описание**

[00128] Ниже приведены неограничивающие конкретные варианты осуществления в соответствии с настоящим изобретением.

[00129] Первый вариант осуществления, который представляет собой способ производства метанола, включающий (а) взаимодействие посредством реакции каталитического частичного окисления (КЧО) смеси реагентов КЧО в реакторе КЧО с получением синтез-газа; где смесь реагентов КЧО содержит углеводороды и кислород; где

реактор КЧО содержит катализатор КЧО; и где синтез-газ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, воду и непрореагировавшие углеводороды, (b) введение, по меньшей мере, части синтез-газа в метанольный реактор с получением выходящего потока метанольного реактора; где выходящий поток метанольного реактора содержит метанол, воду, водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды, и (c) разделение, по меньшей мере, части выходящего потока метанольного реактора на поток сырого метанола и поток пара; где поток сырого метанола содержит метанол и воду; где поток пара содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды; и где поток сырого метанола содержит воду в количестве приблизительно меньше чем 10% масс. из расчета на общую массу потока сырого метанола.

[00130] Второй вариант осуществления, который представляет собой способ первого варианта осуществления, в котором синтез-газ содержит диоксид углерода в количестве приблизительно от 0,1 до 5% мол.

[00131] Третий вариант осуществления, который представляет собой способ любого из вариантов осуществления с первого по второй, в котором синтез-газ характеризуется молярным отношением монооксида углерода к диоксиду углерода ( $\text{CO}/\text{CO}_2$ ), равным или больше чем приблизительно 5.

[00132] Четвертый вариант осуществления, который представляет собой способ любого из вариантов осуществления с первого по третий, в котором углеводороды включают метан, природный газ, сжиженный природный газ, попутный газ, устьевой газ, обогащенный газ, парафины, сланцевый газ, сланцевые жидкости, отходящий газ флюид-каталитического крекинга (ФКК), технологические газы нефтепереработки, дымовые газы, топливный газ из коллектора топливного газа или их комбинации.

[00133] Пятый вариант осуществления, который представляет собой способ любого из вариантов осуществления с первого по четвертый, в котором реактор КЧО характеризуется молярным отношением водяного пара к углероду (П/С) в смеси реагентов КЧО приблизительно от 0,01:1 до менее чем 2,4:1.

[00134] Шестой вариант осуществления, который представляет собой способ любого из вариантов осуществления с первого по пятый, также включающий (i) извлечение выходящего потока реактора КЧО из реактора КЧО, где выходящий поток реактора КЧО содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, воду и непрореагировавшие углеводороды, и где количество диоксида углерода в выходящем потоке реактора КЧО больше, чем количество диоксида углерода в синтез-газе; и (ii) удаление, по меньшей мере, части диоксида углерода из выходящего потока реактора КЧО с получением синтез-газа.

[00135] Седьмой вариант осуществления, который представляет собой способ шестого варианта осуществления, в котором выходящий поток реактора КЧО характеризуется отношением М выходящего потока реактора КЧО, где отношение М представляет собой молярное отношение, определяемое как  $(\text{H}_2-\text{CO}_2)/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ ; где синтез-газ характеризуется отношением М, которое больше, чем отношение М

выходящего потока реактора КЧО.

[00136] Восьмой вариант осуществления, который представляет собой способ седьмого варианта осуществления, дополнительно включающий взаимодействие посредством реакции парового риформинга метана (ПРМ) смеси реагентов ПРМ в реакторе ПРМ с получением выходящего потока синтез-газа реактора ПРМ; где смесь реагентов ПРМ включает метан и водяной пар; где выходящий поток синтез-газа реактора ПРМ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, воду и непрореагировавший метан; и где отношение  $M$  выходящего потока синтез-газа реактора ПРМ больше, чем отношение  $M$  выходящего потока реактора КЧО.

[00137] Девятый вариант осуществления, который представляет собой способ восьмого варианта осуществления, дополнительно включающий введение в контакт, по меньшей мере, части выходящего потока синтез-газа реактора ПРМ, по меньшей мере, с частью выходящего потока реактора КЧО с получением синтез-газа.

[00138] Десятый вариант осуществления, который представляет собой способ восьмого варианта осуществления, дополнительно включающий введение, по меньшей мере, части выходящего потока синтез-газа реактора ПРМ в реактор КЧО.

[00139] Одиннадцатый вариант осуществления, который представляет собой способ восьмого варианта осуществления, в котором молярное отношение  $P/C$  в смеси реагентов ПРМ больше, чем молярное отношение  $P/C$  в смеси реагентов КЧО, где молярное отношение  $P/C$  означает общее количество молей воды ( $H_2O$ ) в реакционной смеси, поделенное на общее количество молей углерода ( $C$ ) углеводородов в реакционной смеси.

[00140] Двенадцатый вариант осуществления, который представляет собой способ любого из вариантов осуществления с первого по одиннадцатый, в котором реактор КЧО характеризуется, по меньшей мере, одним рабочим параметром КЧО, выбранным из группы, состоящей из температуры подачи КЧО приблизительно от 25 до 600°C; температуры выходящего потока КЧО приблизительно от 300 до 1600°C; давления КЧО приблизительно от 1 до 90 бар(изб.); времени контакта КЧО приблизительно от 0,001 миллисекунды (мсек) до 5 сек; молярного отношения углерода к кислороду ( $C/O$ ) в смеси реагентов КЧО приблизительно от 0,5:1 до 3:1, где молярное отношение  $C/O$  означает общее количество молей углерода ( $C$ ) углеводородов в реакционной смеси, поделенное на общее количество молей кислорода ( $O_2$ ) в реакционной смеси; и их комбинаций.

[00141] Тринадцатый вариант осуществления, который представляет собой способ двенадцатого варианта осуществления, в котором, по меньшей мере, один рабочий параметр включает молярное отношение водяного пара к углероду ( $P/C$ ) в смеси реагентов КЧО приблизительно меньше чем 1:1, где молярное отношение  $P/C$  означает общее количество молей воды ( $H_2O$ ) в смеси реагентов, поделенное на общее количество молей углерода ( $C$ ) углеводородов в смеси реагентов.

[00142] Четырнадцатый вариант осуществления, который представляет собой способ любого из вариантов осуществления с двенадцатого по тринадцатый, в котором, по

меньшей мере, один рабочий параметр включает давление КЧО приблизительно меньше чем 30 бар(изб.)

[00143] Пятнадцатый вариант осуществления, который представляет собой способ любого из вариантов осуществления с двенадцатого по четырнадцатый, в котором, по меньшей мере, один рабочий параметр включает температуру выходящего потока КЧО, равную или больше чем приблизительно  $750^{\circ}\text{C}$  и/или молярное отношение С/О в смеси реагентов КЧО приблизительно меньше чем 2,2:1.

[00144] Шестнадцатый вариант осуществления, который представляет собой способ любого из вариантов осуществления с первого по пятнадцатый, в котором часть углеводородов в смеси реагентов СРО подвергается разложению до углерода и водорода, и в котором, по меньшей мере, часть углерода реагирует с диоксидом углерода в реакторе КЧО с получением монооксида углерода.

[00145] Семнадцатый вариант осуществления, который представляет собой способ любого из вариантов осуществления с первого по шестнадцатый, дополнительно включающий (i) разделение, по меньшей мере, части потока пара на поток водорода и поток остаточного газа, где поток водорода содержит, по меньшей мере, часть водорода потока пара, где поток остаточного газа содержит монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды; и (ii) рециркуляцию, по меньшей мере, части потока водорода в метанольный реактор.

[00146] Восемнадцатый вариант осуществления, который представляет собой способ производства метанола, включающий (a) взаимодействие посредством реакции каталитического частичного окисления (КЧО) смеси реагентов КЧО в реакторе КЧО с получением выходящего потока реактора КЧО; где смесь реагентов КЧО содержит углеводороды и кислород; где реактор КЧО содержит катализатор КЧО; где выходящий поток реактора КЧО содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, воду и непрореагировавшие углеводороды, (b) удаление, по меньшей мере, части диоксида углерода из выходящего потока реактора КЧО в сепараторе диоксида углерода с получением синтез-газа, где синтез-газ содержит диоксид углерода в количестве приблизительно от 0,1 до 5% мол., (c) введение, по меньшей мере, части синтез-газа в метанольный реактор с получением выходящего потока метанольного реактора; где выходящий поток метанольного реактора содержит метанол, воду, водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды, (d) разделение, по меньшей мере, части выходящего потока метанольного реактора на поток сырого метанола и поток пара, где поток сырого метанола содержит метанол и воду, где поток пара содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды; и где поток сырого метанола содержит воду в количестве приблизительно меньше чем 5% масс. из расчета на общую массу потока сырого метанола, (e) разделение, по меньшей мере, части потока сырого метанола в дистилляционном узле на поток метанола и поток воды, где дистилляционный узел включает одну или несколько дистилляционных колонн, (f) разделение, по меньшей мере, части потока пара на поток водорода и поток остаточного газа, где поток водорода

содержит, по меньшей мере, часть водорода потока пара, и где поток остаточного газа содержит монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды, и (g) рециркуляцию, по меньшей мере, части потока водорода в метанольный реактор.

[00147] Девятнадцатый вариант осуществления, который представляет собой способ восемнадцатого варианта осуществления, в котором реактор КЧО характеризуется молярным отношением водяного пара к углероду (П/С) в смеси реагентов КЧО приблизительно меньше чем 0,5:1, где молярное отношение П/С означает общее количество молей воды ( $H_2O$ ) в смеси реагентов, поделенное на общее количество молей углерода (С) углеводородов в смеси реагентов; где часть углеводородов в смеси реагентов КЧО подвергается разложению до углерода и водорода, при этом, по меньшей мере, часть углерода реагирует с диоксидом углерода в реакторе КЧО с образованием монооксида углерода, и/или где, по меньшей мере, часть углерода реагирует с водой в реакторе КЧО с получением монооксида углерода и водорода.

[00148] Двадцатый вариант осуществления, который представляет собой способ любого из вариантов осуществления от восемнадцатого до девятнадцатого, дополнительно включающий (1) охлаждение, по меньшей мере, части выходящего потока реактора КЧО с получением охлажденного выходящего потока реактора КЧО; (2) удаление, по меньшей мере, части воды из охлажденного выходящего потока реактора КЧО с получением дегидратированного выходящего потока реактора КЧО, где дегидратированный выходящий поток реактора КЧО содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода и непрореагировавшие углеводороды; и (3) подачу, по меньшей мере, части дегидратированного выходящего потока реактора КЧО в сепаратор диоксида углерода на стадии (b).

[00149] Хотя представлены и описаны варианты осуществления изобретения, могут быть выполнены их модификации без отступления от сущности и идей изобретения. Описанные здесь варианты осуществления и примеры являются только иллюстративными и не предназначены для ограничения. Возможны многие вариации и модификации раскрытого изобретения, которые находятся в пределах объема изобретения.

[00150] Соответственно, объем защиты не ограничен приведенным выше описанием, а ограничен только приведенной ниже формулой изобретения, причем этот объем включает все эквиваленты объекта формулы изобретения. Каждый пункт формулы включен в описание как вариант осуществления настоящего изобретения. Таким образом, формула изобретения является дополнительным описанием и дополнением к подробному описанию настоящего изобретения. Описания всех патентов, патентных заявок и публикаций, цитируемых в данном документе, включены в документ посредством ссылки.

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Способ производства метанола, включающий:

(a) взаимодействие посредством реакции каталитического частичного окисления (КЧО) смеси реагентов КЧО в реакторе КЧО с получением синтез-газа; где смесь реагентов КЧО содержит углеводороды и кислород; где реактор КЧО содержит катализатор КЧО; и где синтез-газ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, воду и непрореагировавшие углеводороды;

(b) введение, по меньшей мере, части синтез-газа в метанольный реактор с получением выходящего потока метанольного реактора; где выходящий поток метанольного реактора содержит метанол, воду, водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды; и

(c) разделение, по меньшей мере, части выходящего потока метанольного реактора на поток сырого метанола и поток пара; где поток сырого метанола содержит метанол и воду; где поток пара содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды; и где поток сырого метанола содержит воду в количестве приблизительно меньше чем 10% масс. из расчета на общую массу потока сырого метанола.

2. Способ по п. 1, в котором синтез-газ содержит диоксид углерода в количестве приблизительно от 0,1 до 5% мол.

3. Способ по п. 1, в котором синтез-газ характеризуется молярным отношением монооксида углерода к диоксиду углерода ( $CO/CO_2$ ), равным или больше чем приблизительно 5.

4. Способ по п. 1, в котором углеводороды включают метан, природный газ, сжиженный природный газ, попутный газ, устьевой газ, обогащенный газ, парафины, сланцевый газ, сланцевые жидкости, отходящий газ флюид-каталитического крекинга (ФКК (FCC)), технологические газы нефтепереработки, дымовые газы, топливный газ из коллектора топливного газа или их комбинации.

5. Способ по п. 1, в котором реактор КЧО характеризуется молярным отношением водяного пара к углероду (П/С) в смеси реагентов КЧО приблизительно от 0,01:1 до меньше чем 2,4:1.

6. Способ по п. 1, также включающий (i) извлечение выходящего потока реактора КЧО из реактора КЧО, где выходящий поток реактора КЧО содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, воду и непрореагировавшие углеводороды, и где количество диоксида углерода в выходящем потоке реактора КЧО больше, чем количество диоксида углерода в синтез-газе; и (ii) удаление, по меньшей мере, части диоксида углерода из выходящего потока реактора КЧО с получением синтез-газа.

7. Способ по п. 6, в котором выходящий поток реактора КЧО характеризуется отношением М выходящего потока реактора КЧО, где отношение М означает молярное отношение, определяемое как  $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$ ; и где синтез-газ характеризуется отношением М, которое больше, чем отношение М выходящего потока реактора КЧО.

8. Способ по п. 7, также включающий взаимодействие посредством реакции

парового риформинга метана (ПРМ) смеси реагентов ПРМ в реакторе ПРМ с получением выходящего потока синтез-газа реактора ПРМ; где смесь реагентов ПРМ содержит метан и водяной пар; где выходящий поток синтез-газа реактора ПРМ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, воду и непрореагировавший метан; и где отношение  $M$  выходящего потока синтез-газа реактора ПРМ больше, чем отношение  $M$  выходящего потока реактора КЧО.

9. Способ по п. 8, также включающий введение в контакт, по меньшей мере, части выходящего потока синтез-газа реактора ПРМ, по меньшей мере, с частью выходящего потока реактора КЧО с получением синтез-газа.

10. Способ по п. 8, также включающий введение, по меньшей мере, части выходящего потока синтез-газа реактора ПРМ в реактор КЧО.

11. Способ по п. 8, в котором молярное отношение  $P/C$  в смеси реагентов ПРМ больше, чем молярное отношение  $P/C$  в смеси реагентов КЧО, где молярное отношение  $P/C$  означает общее количество молей воды ( $H_2O$ ) в смеси реагентов, поделенное на общее количество молей углерода ( $C$ ) углеводородов в смеси реагентов.

12. Способ по п. 1, в котором реактор КЧО характеризуется, по меньшей мере, одним рабочим параметром КЧО, выбранным из группы, состоящей из температуры подачи КЧО приблизительно от 25 до  $600^{\circ}C$ ; температуры выходящего потока КЧО приблизительно от 300 до  $1600^{\circ}C$ ; давления КЧО приблизительно от 1 до 90 бар(изб.); времени контакта КЧО приблизительно от 0,001 миллисекунды (мсек) до 5 сек; молярного отношения углерода к кислороду ( $C/O$ ) в смеси реагентов КЧО приблизительно от 0,5:1 до 3:1, где молярное отношение  $C/O$  означает общее количество молей углерода ( $C$ ) углеводородов в реакционной смеси, поделенное на общее количество молей кислорода ( $O_2$ ) в реакционной смеси; и их комбинаций.

13. Способ по п. 12, в котором, по меньшей мере, один рабочий параметр включает молярное отношение водяного пара к углероду ( $P/C$ ) в смеси реагентов КЧО приблизительно меньше чем 1:1, где молярное отношение  $P/C$  означает общее количество молей воды ( $H_2O$ ) в смеси реагентов, поделенное на общее количество молей углерода ( $C$ ) углеводородов в смеси реагентов.

14. Способ по п. 12, в котором, по меньшей мере, один рабочий параметр включает давление КЧО приблизительно меньше чем 30 бар(изб.)

15. Способ по п. 12, в котором, по меньшей мере, один рабочий параметр включает температуру выходящего потока КЧО, равную или больше чем приблизительно  $750^{\circ}C$ , и/или молярное отношение  $C/O$  в смеси реагентов КЧО меньше чем приблизительно 2,2:1.

16. Способ по п. 1, в котором часть углеводородов в смеси реагентов КЧО подвергается разложению до углерода и водорода, и где, по меньшей мере, часть углерода реагирует с диоксидом углерода в реакторе КЧО с образованием монооксида углерода.

17. Способ по п. 1, также включающий (i) разделение, по меньшей мере, части потока пара на поток водорода и поток остаточного газа, где поток водорода содержит, по меньшей мере, часть водорода потока пара, и где поток остаточного газа содержит

монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды; и (ii) рециркуляцию, по меньшей мере, части потока водорода в метанольный реактор.

18. Способ производства метанола, включающий:

(a) взаимодействие посредством реакции каталитического частичного окисления (КЧО) смеси реагентов КЧО в реакторе КЧО с получением выходящего потока реактора КЧО; где смесь реагентов КЧО содержит углеводороды и кислород; где реактор КЧО содержит катализатор КЧО; где выходящий поток реактора КЧО содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, воду и непрореагировавшие углеводороды;

(b) удаление, по меньшей мере, части диоксида углерода из выходящего потока реактора КЧО в сепараторе диоксида углерода с получением синтез-газа, где синтез-газ содержит диоксид углерода в количестве приблизительно от 0,1 до 5% мол.;

(c) введение, по меньшей мере, части синтез-газа в метанольный реактор с получением выходящего потока метанольного реактора; где выходящий поток метанольного реактора содержит метанол, воду, водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды;

(d) разделение, по меньшей мере, части выходящего потока метанольного реактора на поток сырого метанола и поток пара, где поток сырого метанола содержит метанол и воду, где поток пара содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды; и где поток сырого метанола содержит воду в количестве приблизительно меньше чем 5% масс. из расчета на общую массу потока сырого метанола;

(e) разделение, по меньшей мере, части потока сырого метанола в дистилляционном узле на поток метанола и поток воды, где дистилляционный узел включает одну или несколько дистилляционных колонн;

(f) разделение, по меньшей мере, части потока пара на поток водорода и поток остаточного газа, где поток водорода содержит, по меньшей мере, часть водорода потока пара, и где поток остаточного газа содержит монооксид углерода, углерод диоксид и углеводороды; и

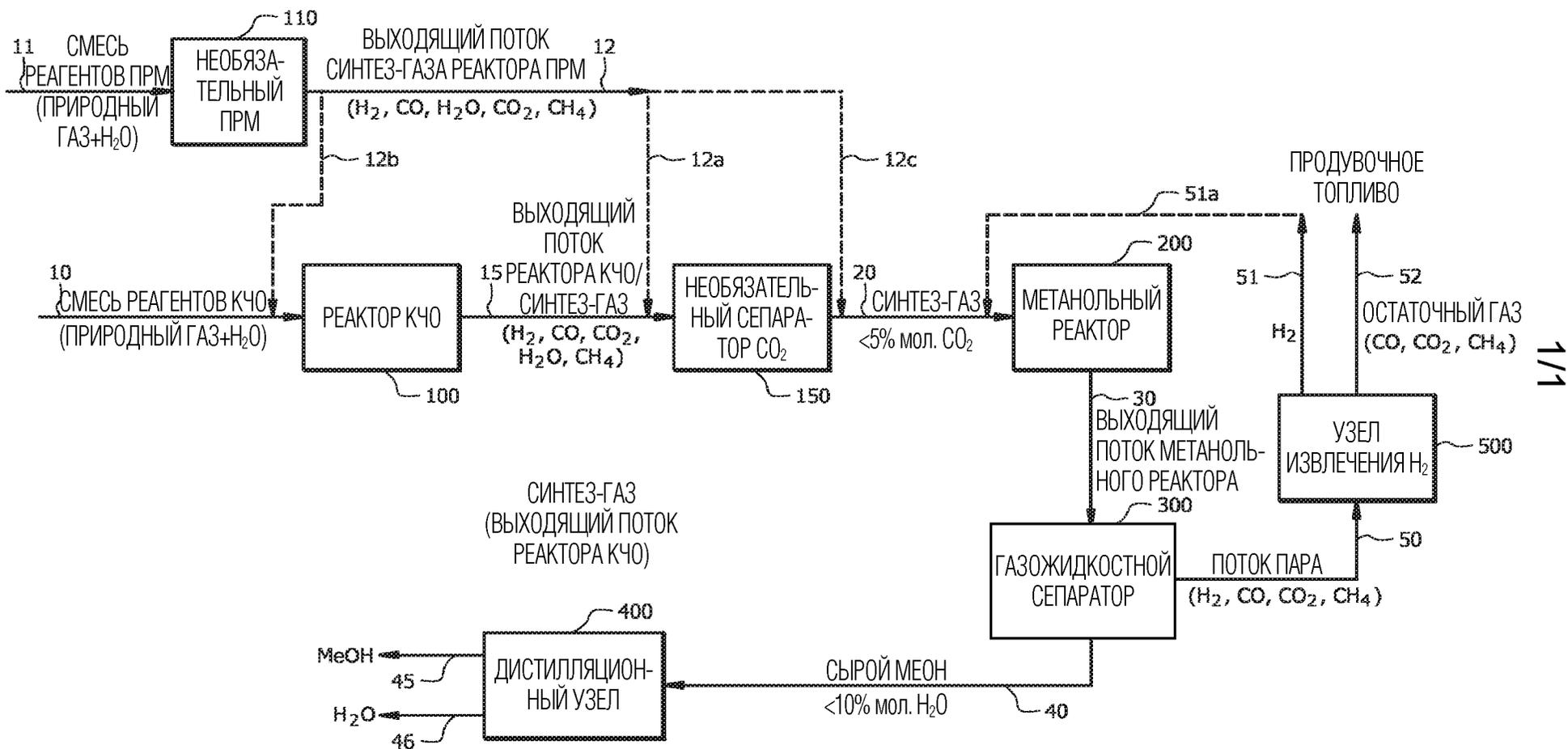
(g) рециркуляцию, по меньшей мере, части потока водорода в метанольный реактор.

19. Способ по п. 18, в котором реактор КЧО характеризуется молярным отношением водяного пара к углероду (П/С) в смеси реагентов КЧО приблизительно меньше чем 0,5:1, где молярное отношение П/С означает общее количество молей воды ( $H_2O$ ) в смеси реагентов, поделенное на общее количество молей углерода (С) углеводородов в смеси реагентов; где часть углеводородов в смеси реагентов КЧО подвергается разложению до углерода и водорода, при этом, по меньшей мере, часть углерода реагирует с диоксидом углерода в реакторе КЧО с образованием монооксида углерода и/или где, по меньшей мере, часть углерода реагирует с водой в реакторе КЧО с получением монооксида углерода и водорода.

20. Способ по п. 18, также включающий (1) охлаждение, по меньшей мере, части выходящего потока реактора КЧО с получением охлажденного выходящего потока

реактора КЧО; (2) удаление, по меньшей мере, части воды из охлажденного выходящего потока реактора КЧО с получением дегидратированного выходящего потока реактора КЧО, где дегидратированный выходящий поток реактора КЧО содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода и непрореагировавшие углеводороды; и (3) подачу, по меньшей мере, части дегидратированного выходящего потока реактора КЧО в сепаратор диоксида углерода на стадии (b).

1000



ФИГ. 1