

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041955**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.12.19

(21) Номер заявки
202191920

(22) Дата подачи заявки
2020.01.02

(51) Int. Cl. **C01B 3/38** (2006.01)
C10K 3/02 (2006.01)
C07C 27/06 (2006.01)
C07C 41/01 (2006.01)
C07C 41/09 (2006.01)
C07C 51/12 (2006.01)
C07C 53/08 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ОБЕДНЕННОГО ВОДОРОДОМ СИНТЕЗ-ГАЗА ДЛЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА

(31) 62/797,587

(32) 2019.01.28

(33) US

(43) 2021.10.19

(86) PCT/IB2020/050014

(87) WO 2020/157586 2020.08.06

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

(72) Изобретатель:
**Раджагопалан Виджайананд, Пант
Атул, Нарайанасвами Равичандер (IN)**

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

(56) US-A1-2004013605
US-A1-2016152537
WO-A1-2018234971
US-A1-2006128818
EP-A1-0984826

(57) Способ производства обедненного водородом синтез-газа, включающий взаимодействие посредством реакции каталитического частичного окисления (КЧО) смеси реагентов КЧО в реакторе КЧО с получением обедненного водородом синтез-газа, где смесь реагентов КЧО содержит смесь углеводородов и кислорода; где углеводороды содержат больше чем или приблизительно 3 мол.% C₂+ алканов, где реактор КЧО содержит катализатор КЧО, где обедненный водородом синтез-газ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, углеводороды, воду и непрореагировавшие углеводороды и где синтез-газ характеризуется молярным отношением водорода к монооксиду углерода (H₂/CO) в интервале приблизительно от 0,8 до 1,6. Также представлена система для осуществления способа.

B1**041955****041955****B1**

Область техники

Настоящее изобретение относится к способам производства обедненного водородом синтез-газа (например, имеющего молярное отношение водорода к монооксиду углерода (H_2/CO) в интервале приблизительно от 0,8 до 1,6); более конкретно, к способам настоящего изобретения для производства обедненного водородом синтез-газа посредством каталитического частичного окисления ($KЧО$ (CPO)); еще более конкретно, настоящее изобретение относится к способам производства обедненного водородом синтез-газа путем каталитического частичного окисления ($KЧО$) смеси реагентов $KЧО$, содержащей углеводороды и кислород, где углеводороды содержат в количестве больше чем или равном приблизительно 3 мол.% высших углеводородов (например, алканов, содержащих 2 или более атома углерода, C_{2+}).

Уровень техники

Синтетический газ (синтез-газ) представляет собой смесь, содержащую монооксид углерода (CO) и водород (H_2), а также небольшие количества диоксида углерода (CO_2), воды (H_2O) и непрореагировавшего метана (CH_4). Синтез-газ обычно используют в качестве промежуточного продукта в различных процессах синтеза, включая, без ограничения, синтез диметилового эфира ($DMЭ$ (DME)), спиртов, таких как метанол, этанол, оксспиртов (например, n -бутанола и т.д.), этиленгликоля, альдегидов и т.п. Синтез-газ традиционно получают путем парового риформинга природного газа (паровой риформинг метана или PRM (SMR)), хотя для производства синтез-газа могут быть использованы и другие источники углеводородов, такие как отходящие газы нефтепереработки, сырье нефти, тяжелые углеводороды, уголь, биомасса и т.д. PRM представляет собой эндотермический процесс, требующий значительных затрат энергии для продвижения реакции. Традиционные эндотермические технологии, такие как PRM , дают синтез-газ с содержанием водорода больше, чем требуется для различных последующих химических синтезов.

В процессе автотермического риформинга ($АТР$ (ATR)) часть природного газа сжигают в качестве топлива для продвижения преобразования природного газа в синтез-газ, что приводит к относительно низким концентрациям водорода и высоким концентрациям CO_2 . Традиционная технология комбинированного риформинга (KP (CR)) объединяет PRM с автотермическим риформингом ($АТР$ (ATR)) для уменьшения количества водорода, присутствующего в синтез-газе. $АТР$ дает синтез-газ с более низким содержанием водорода. Синтез-газ KP обычно имеет содержание водорода больше, чем необходимо для многих последующих процессов синтеза. Кроме того, PRM представляет собой сильно эндотермический процесс, а эндотермичность технологии PRM требует сжигания топлива для продвижения синтеза синтез-газа. Следовательно, технология PRM снижает энергоэффективность расположенного ниже по потоку процесса химического синтеза.

Синтез-газ также может быть получен (не коммерческим образом) путем каталитического частичного окисления ($KЧО$ (CPO) или $KЧОк$ ($CPOx$)) природного газа. В процессах $KЧО$ используют частичное окисление углеводородного сырья до синтез-газа, содержащего CO и H_2 . Процесс $KЧО$ является экзотермическим, что устраняет необходимость во внешнем подведении тепла. Обычные способы частичного окисления не дают обедненный водородом синтез-газ, подходящий для использования в последующих синтезах, требующих молярных отношений водорода к монооксиду углерода меньше чем приблизительно 1,6. Таким образом, существует продолжающаяся потребность в разработке способов производства синтез-газа посредством процессов $KЧО$, которые дают обедненный водородом синтез-газ для большого числа последующих синтезов.

Краткое описание фигур

Для подробного описания предпочтительных вариантов осуществления раскрытых способов дается ссылка на сопровождающие чертежи.

Фиг. 1 представляет собой схему системы химического производства I для получения обедненного водородом синтез-газа посредством каталитического частичного окисления в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения.

Фиг. 2 представляет собой график зависимости молярного отношения монооксида углерода к водороду (CO/H_2) в синтез-газе $KЧО$ от температуры реактора без введения CO_2 в исходные реагенты.

Фиг. 3 представляет собой график зависимости молярного отношения монооксида углерода к водороду (CO/H_2) в синтез-газе $KЧО$ от температуры реактора с введением CO_2 в исходные реагенты, имеющие молярное отношение диоксида углерода к метану (CO_2/CH_4) 0,5.

Фиг. 4 представляет собой график зависимости молярного отношения монооксида углерода к водороду (CO/H_2) в синтез-газе $KЧО$ от температуры реактора с введением CO_2 в исходные реагенты, имеющие молярное отношение диоксида углерода к метану (CO_2/CH_4) 1.

Фиг. 5 представляет собой график зависимости, показывающий молярное отношение монооксида углерода к водороду (H_2/CO) в синтез-газе $KЧО$ от конверсии (%) и молярного отношения диоксида углерода к углероду (CO_2/C) в исходных реагентах (на надписях на чертеже) при давлении 30 бар и молярном отношении кислорода к углероду (O/C) 0,55.

Фиг. 6 представляет собой график зависимости, показывающий молярное отношение монооксида углерода к водороду (H_2/CO) в синтез-газе $KЧО$ от конверсии (%) и молярного отношения диоксида углерода к углероду (CO_2/C) в исходных реагентах (на надписях на чертеже) при давлении 75 бар и моляр-

ном отношении кислорода к углероду (O_2/C) 0,55.

Фиг. 7 представляет собой график зависимости, показывающий молярное отношение монооксида углерода к водороду (H_2/CO) в синтез-газе КЧО от конверсии (%) и молярного отношения углеводородов, содержащих три атома углерода (C_3), к углероду (C_3/C) в исходных реагентах (на надписях на чертеже) при давлении 75 бар, молярном отношении кислорода к углероду (O_2/C) 0,55 и молярном отношении диоксида углерода к углероду (CO_2/C) 0,25.

Фиг. 8 представляет собой график зависимости молярного отношения монооксида углерода к водороду (H_2/CO) в синтез-газе КЧО от конверсии (%) и молярного отношения углеводородов, содержащих три углерода (C_3), к углероду (C_3/C) в исходных реагентах (на надписях на чертеже) при давлении 75 бар, молярном отношении кислорода к углероду (O_2/C) 0,55 и без CO_2 в исходных реагентах.

Фиг. 9 представляет собой график зависимости молярного отношения монооксида углерода к водороду (H_2/CO) в синтез-газе КЧО от конверсии (%) и молярного отношения углеводородов, содержащих два углерода (C_2), к углероду (C_2/C) в исходных реагентах (на надписях на чертеже) при давлении 75 бар, молярном отношении кислорода к углероду (O_2/C) 0,55 и молярном отношении диоксида углерода к углероду (CO_2/C) 0,25.

Фиг. 10 представляет собой график зависимости молярного отношения монооксида углерода к водороду (H_2/CO) в синтез-газе КЧО от конверсии (%) и молярного отношения углеводородов, содержащих два углерода (C_2), к углероду (C_2/C) в исходных реагентах (на надписях на чертеже) при давлении 75 бар, молярном отношении кислорода к углероду (O_2/C) 0,55 и без CO_2 в исходных реагентах.

Фиг. 11 представляет собой график зависимости молярного отношения монооксида углерода к водороду (H_2/CO) в синтез-газе КЧО от конверсии (%) и молярного отношения углеводородов, содержащих четыре атома углерода (C_4), к углероду (C_4/C) в исходных реагентах (на надписях на чертеже) при давлении 75 бар, молярном отношении кислорода к углероду (O_2/C) 0,55 и молярном отношении диоксида углерода к углероду (CO_2/C) 0,25.

Фиг. 12 представляет собой график зависимости молярного отношения монооксида углерода к водороду (H_2/CO) в синтез-газе КЧО от конверсии (%) и молярного отношения углеводородов, содержащих четыре углерода (C_4), к углероду (C_4/C) в исходных реагентах (на надписях на чертеже) при давлении 75 бар, молярном отношении кислорода к углероду (O_2/C) 0,55 и без CO_2 в исходных реагентах.

Подробное описание

Исходный синтетический газ для различных процессов химического синтеза требует обедненного водородом синтез-газа, имеющего молярное отношение водорода к монооксиду углерода (H_2/CO) приблизительно 1:1. Когда синтез-газ производят с помощью обычных процессов риформинга, которые дают синтез-газ с более высоким молярным отношением (например, приблизительно 2:1), синтез-газ должен быть предварительно переработан, например, с помощью узла удаления водорода (например, узла адсорбции при перепаде давления (PSA)), чтобы снизить молярное отношение H_2/CO синтез-газа. Традиционные способы частичного окисления (ЧО (PO_X)) не дают синтез-газ с молярным соотношением H_2/CO приблизительно 1:1. Использование промежуточной стадии удаления водорода (например, с помощью PSA) увеличивает потребность в энергии и капитальных затратах.

В соответствии с настоящим изобретением обедненный водородом синтез-газ (например, синтез-газ, имеющий молярное отношение H_2/CO в интервале приблизительно от 0,8 до 1,6) может быть получен с помощью процесса каталитического частичного окисления (КЧО). Посредством вариантов осуществления раскрытых в изобретении системы и способа процесс КЧО может быть адаптирован для получения обедненного водородом синтез-газа, имеющего желаемый состав (например, пониженное молярное отношение H_2/CO по сравнению с синтез-газом, полученным с помощью обычного процесса ЧО). Соответственно, раскрытые в изобретении системы и способы могут уменьшить размер или исключить устройство удаления водорода, тем самым уменьшая количество типовых процессов, и, следовательно, в вариантах осуществления также могут уменьшить потребность в энергии для проведения процесса.

В вариантах осуществления изобретения КЧО используют для производства обедненного водородом синтез-газа за счет использования смеси исходных реагентов КЧО, которая содержит высшие углеводороды и/или диоксид углерода (CO_2). Использование смесей исходных реагентов, содержащих высшие углеводороды, может позволить снизить количество CO_2 , необходимое для достижения молярного отношения H_2/CO , равного приблизительно 1, и в то же время сделать возможным получение обедненного водородом синтез-газа, имеющего желаемое молярное отношение H_2/CO приблизительно 1, при более высокой конверсии углеводорода до синтез-газа.

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 этом документе, являются приблизительными. Конечные точки всех интервалов, от-

носящихся 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.

Термины в единственном числе не обозначают ограничение количества, а скорее обозначают присутствие по меньшей мере одного из упомянутых элементов. Как используется в данном случае, формы единственного числа включают ссылки на множественное число.

Как используется в данном документе, "их комбинации" включают один или несколько из перечисленных элементов, необязательно вместе с подобным элементом, который не перечислен, например, включают 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 документе, термин "комбинация" включает смеси, сплавы, продукты реакции и т.п.

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

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.

Как используется в данном документе, термин "эффективный" означает адекватный для достижения желаемого, ожидаемого или предполагаемого результата. 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.

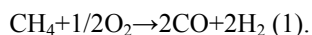
Если не определено иное, технические и научные термины, используемые в документе, имеют те же самые значения, которые обычно понимаются специалистом в данной области техники. Соединения описаны в изобретении с использованием стандартной номенклатуры. Например, любое положение, незамещенное какой-либо 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. Как используется в данном документе, термины "C_x углеводороды" и "C_x" являются взаимозаменяемыми и относятся к любому углеводороду, имеющему x-число атомов углерода (С). Например, оба термина "C₄ углеводороды" и "C₄" относятся к любым углеводородам, имеющим точно 4 атома углерода, таким как н-бутан, изобутан, циклобутан, 1-бутен, 2-бутен, изобутилен, бутadiен и т.п., или их комбинациям.

Как используется в данном документе, термин "C_{x+} углеводороды" относится к любому углеводороду, имеющему равное или больше чем x число атомов углерода (С). Например, термин "C₂₊ углеводороды" относится к любым углеводородам, имеющим 2 или больше атома углерода, таким как этан, этилен, C₃, C₄, C₅ и т.д.

На фиг. 1 раскрыта система химического производства I. Система химического производства I обычно включает реактор каталитического частичного окисления (КЧО) 10 и расположенную ниже по потоку установку синтеза 30. Система химического производства I в вариантах осуществления может дополнительно включать реактор обратной конверсии водяного газа (r-WGS) 20. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью настоящего описания, компоненты системы химического производства, показанные на фиг. 1, могут находиться в сообщении по текучей среде друг с другом (что показано с помощью соединяющих линий, указывающих направление потока текучей среды) через любые подходящие трубопроводы (например, трубы, потоки и т.д.).

В вариантах осуществления изобретения способ, раскрытый в данном документе, может включать стадию взаимодействия посредством реакции каталитического частичного окисления (КЧО) смеси реагентов КЧО 5 в реакторе КЧО 10 с получением обедненного водородом синтез-газа; где смесь реагентов КЧО включает углеводороды и кислород и необязательно диоксид углерода (CO₂); где углеводороды содержат больше чем или приблизительно 3 мол.% C₂₊ алканов; где реактор КЧО содержит катализатор КЧО; где обедненный водородом синтез-газ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, воду и непрореагировавшие углеводороды и где обедненный водородом синтез-газ характеризуется молярным соотношением водорода к монооксиду углерода (H₂/CO) приблизительно от 0,8 до 1,6.

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 (CO_2) и воду (H_2O), 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 (H_2/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 H_2/CO означает, что реакция КЧО, представленная уравнением (1), дает 2 моль H_2 на каждый 1 моль CO , т.е. молярное отношение H_2/CO (2 моль H_2 /моль CO) - 2. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, теоретический стехиометрический предел 2,0 для молярного отношения H_2/CO в реакции КЧО практически не может быть достигнут, так как реагенты (например, углеводороды, кислород), а также продукты (например, H_2 , CO) подвергаются побочным реакциям в 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 CO и H_2 могут быть окислены до CO_2 и H_2O соответственно. Относительные количества (например, состав) CO , H_2 , CO_2 и H_2O 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 10, могут оказывать прямое воздействие состав произведенного синтез-газа в выходящем потоке реактора КЧО 15, который в соответствии с данным описанием может содержать обедненный водородом синтез-газ. В отсутствие какой-либо побочной реакции (теоретически) реакция КЧО, представленная уравнением (1), приводит к синтез-газу с молярным отношением H_2/CO 2,0. Однако наличие побочных реакций может (практически) уменьшить H_2 (и увеличить CO_2), в результате чего будет получен синтез-газ с молярным отношением H_2/CO , не равным 2.

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 (т.е. умеренно экзотермическую реакцию), и она протекает в одном блоке реактора (например, на одной стадии процесса в одной реакционной зоне), таком как реактор КЧО 10 (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.

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 CH_4 -обогащенное сырье).

В вариантах осуществления изобретения углеводороды, подходящие для использования в реакции КЧО, раскрытой в данном документе, могут включать метан, природный газ, природный газоконденсат, сжиженный нефтяной газ (СПГ (LPG)), попутный газ, устьевой газ, обогащенный газ, парафины, сланцевый газ, сланцевые жидкости, отходящий газ флюид-каталитического крекинга (ФКК (FCC)), технологические газы нефтепереработки, отходящие газы нефтепереработки, дымовые газы, топливный газ из коллатора топливного газа или их комбинации. В вариантах осуществления количество CO_2 и/или CO в смеси реагентов 5 может быть увеличено путем разбавления сырья газами (например, дымовыми газами), содержащими CO_2 и/или CO . Такие газы, содержащие CO и/или CO_2 , включают, без ограничения, дымовые газы, восстановительные газы, обогащенные CO отходящие газы, такие как используемые в металлургической промышленности, крекинг-установках и т.п. Например, можно использовать специальные реакторы коксования, которые при нагнетании пара, воздуха и CO_2 поставляют непрерывный поток CO в реактор КЧО 10.

В вариантах осуществления изобретения смесь реагентов 5 содержит топливные газы из установки парового крекинга, а реактор КЧО 10 работает при высоком молярном отношении CH_4/O_2 за счет обеспечения автотермического режима работы. В вариантах осуществления изобретения содержание водорода в смеси реагентов 5 можно регулировать для поддержания соответствующего адиабатического подъема.

Углеводороды могут включать любой подходящий источник углеводородов и могут содержать C_1 - C_6 углеводороды, а также некоторые более тяжелые углеводороды. В вариантах осуществления изобретения

брения смесь реагентов КЧО 5 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 вариантах осуществления смесь реагентов КЧО 5 может преимущественно содержать CH_4 и O_2 , которые в вариантах осуществления могут быть введены по отдельности в реактор КЧО 10.

Природный газ может содержать любое подходящее количество метана. В некоторых вариантах осуществления 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.

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

В соответствии с настоящим изобретением углеводороды в смеси реагентов 5 содержат больше чем или приблизительно 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 или 10 мол.% более тяжелых углеводородов, включающих углеводороды, содержащие два или более углерода (например, C_{2+} углеводороды). В вариантах осуществления углеводороды в смеси реагентов 5 содержат больше чем или приблизительно 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 или 10 мол.% C_{2+} алканов. В вариантах осуществления углеводороды в смеси реагентов 5 содержат этан в количестве больше чем или равном приблизительно 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 или 15 мол.%. В вариантах осуществления углеводороды в смеси реагентов 5 содержат пропан в количестве больше чем или равном приблизительно 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 или 15 мол.%. В вариантах осуществления углеводороды содержат бутаны в количестве больше чем или равном приблизительно 3, 4, 5, 6, 7 или 8 мол.%. В вариантах осуществления углеводороды в смеси реагентов 5 включают этан в количестве больше чем или равном приблизительно 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 или 15 мол.%, пропан в количестве больше чем или равном приблизительно 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 или 15 мол.%, бутаны в количестве больше чем или равном приблизительно 3, 4, 5, 6, 7 или 8 мол.% или их комбинацию.

В вариантах осуществления изобретения смесь реагентов КЧО 5 дополнительно содержит диоксид углерода (CO_2), и смесь реагентов КЧО 5 характеризуется молярным отношением CO_2 к углероду (CO_2/C) и/или молярным отношением CO_2/CH_4 в смеси реагентов КЧО 5 больше чем или равным приблизительно 0,5:1, 0,25:1 или 0:1, где молярное отношение CO_2/C означает общее количество молей CO_2 в смеси реагентов, поделенное на общее количество молей углерода (C) углеводородов в смеси реагентов 5. В вариантах осуществления смесь реагентов КЧО 5 дополнительно содержит диоксид углерода (CO_2), и смесь реагентов КЧО 5 характеризуется молярным отношением CO_2 к углероду (CO_2/C) в смеси реагентов КЧО 5 меньше чем или равным приблизительно 10:1, 5:1 или 2:1. В вариантах осуществления весь или часть CO_2 в смеси реагентов 5 могут быть введены в смесь реагентов 5 посредством потока CO_2 7A. В вариантах осуществления реактор КЧО 10 работает в автотермическом режиме с впрыскиванием или добавлением CO_2 через 7A.

В вариантах осуществления изобретения количество CO_2 в смеси реагентов КЧО 5 ниже, чем количество CO_2 в смеси реагентов КЧО в аналогичном во всем остальном процессе, который дает обедненный водородом синтез-газ из смеси реагентов, содержащей меньшее количество C_{2+} углеводородов алканов (например, где углеводороды в реакционной смеси 5 содержат меньше чем приблизительно 3 мол.% C_{2+} алканов). В вариантах осуществления часть диоксида углерода в реакторе КЧО 10 подвергается реакции обратной конверсии водяного газа (r-WGS) в реакторе КЧО 10 (и/или в реакторе r-WGS 20, расположенной ниже по потоку от реактора КЧО 10, как описано ниже), тем самым уменьшая количество водорода в обедненном водородом синтез-газе.

В некоторых вариантах осуществления углеводороды, подходящие для использования в реакции КЧО, раскрытой в данном документе, могут содержать углеводороды C_1 - C_6 (например, в том числе C_2 , C_3 и/или C_4 , как описано выше), азот (например, приблизительно от 0,1 до 15 мол.%, или же приблизительно от 0,5 до 1,1 мол.%, или же приблизительно от 1 до 7,5 мол.%, или, с другой стороны, 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, с другой стороны, приблизительно от 0,3 до 0,6 мол.%). Например, углеводороды, подходящие для использования в реакции КЧО, раскрытой в данном документе, могут содержать C_1 углеводород (приблизительно от 89 до 92 мол.%), C_2 углеводороды (больше чем или приблизительно 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 или 15 мол.%), C_3 углеводороды (больше чем или приблизительно

4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 или 15 мол.%), C_4 углеводороды (больше чем или приблизительно 3, 4, 5, 6, 7 или 8 мол.%), C_5 углеводороды (приблизительно 0,06 мол.%) и C_6 углеводороды (приблизительно 0,02 мол.%), а также 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 0,1 до 2 мол.%).

Кислород, используемый в смеси реагентов КЧО 5, 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.

В вариантах осуществления изобретения смесь реагентов КЧО 5 может быть охарактеризована молярным отношением углерода к кислороду (C/O) или CH_4/O_2 меньше чем приблизительно 3:1, или же меньше чем приблизительно 2,6:1, или же меньше чем приблизительно 2,4:1, или же меньше чем приблизительно 2,2:1, или же меньше чем приблизительно 2:1, или же меньше чем приблизительно 1,8:1, или, с другой стороны, больше чем или равным приблизительно 0,1:1, или же больше чем или равным приблизительно 0,2:1, или же больше чем или равным приблизительно 0,3:1, или же больше чем или равным приблизительно 0,4:1, или же больше чем или равным приблизительно 0,5:1, или, с другой стороны, приблизительно от 0,5:1 до 0,6:1, или же приблизительно от 0,55:1 до 0,6:1, 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 1,5:1 до 1,9:1, где молярное отношение C/O означает общее количество молей углерода (C) углеводородов в смеси реагентов, поделенное на общее количество молей O_2 в смеси реагентов.

Поскольку смесь реагентов КЧО 5 по настоящему изобретению содержит другие источники углерода, помимо CH_4 , такие как этан (C_2H_6), пропан (C_3H_8), бутаны (C_4H_{10}) и др., молярное отношение C/O учитывает моли углерода в каждом соединении (например, 2 моль C в 1 моль C_2H_6 , 3 моль C в 1 моль C_3H_8 , 4 моль C в 1 моль C_4H_{10} 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 5 может быть скорректировано вместе с другими технологическими параметрами реактора (например, температурой, давлением, скоростью потока и др.) для получения обедненного водородом синтез-газа, описанного в документе. 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 5 может быть скорректировано на основании температуры реактора КЧО, чтобы понизить (например, минимизировать) содержание непрореагировавших углеводородов в выходящем потоке реактора КЧО 15, содержащего обедненный водородом синтез-газ.

В вариантах осуществления реактор КЧО, подходящий для использования в настоящем изобретении (например, реактор КЧО 10), может включать трубчатый реактор, непрерывный поточный реактор, реактор с неподвижным слоем, реактор с псевдоожиженным слоем, реактор с подвижным слоем, реактор с циркулирующим псевдоожиженным слоем (например, лифт-реактор), реактор с барботажным слоем, реактор с кипящим слоем, реактор по типу вращающейся печи и т.п. или их комбинации. В некоторых вариантах осуществления реактор КЧО может представлять собой реактор с циркулирующим псевдоожиженным слоем, такой как лифт-реактор.

В некоторых вариантах осуществления реактор КЧО 10 может быть охарактеризован по меньшей мере одним рабочим параметром КЧО, выбранным из группы, состоящей из температуры реактора КЧО (например, температуры слоя катализатора КЧО); температуры подачи КЧО (например, температуры смеси реагентов КЧО 5, целевой температуры выходящего потока реактора КЧО 15); давления КЧО (например, давление реактора КЧО 10); времени контакта КЧО (например, времени контакта в реакторе КЧО 10); молярного отношения C/O в смеси реагентов КЧО 5; молярного отношения водяного пара к углероду (П/С (S/C)) в смеси реагентов КЧО 5, где молярное отношение П/С означает общее количество молей воды (H_2O) в смеси реагентов 5, поделенное на общее количество молей углерода (C) углеводородов в смеси реагентов 5; и их комбинаций. Применительно к настоящему описанию температура выходящего потока КЧО представляет собой температуру синтез-газа (например, обедненного водородом синтез-газа или выходящего потока реактора КЧО 15), измеренную в точке, где синтез-газ выходит из реактора КЧО (например, реактора КЧО 10), например температуру синтез-газа, измеренную на выходе из реактора КЧО, температуру выходящего из реактора 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 настоящего описания, выбор рабочих параметров для реактора КЧО, таких как температура подачи КЧО, давление КЧО, время контакта КЧО, молярное отношение C/O в смеси реагентов КЧО, молярное отношение П/С в смеси реагентов КЧО и т.д., определяет температуру выходящего потока синтез-газа (например, выходящего потока реактора КЧО 15), а также состав выходящего потока синтез-газа (например, выходящего потока реактора

КЧО 15). Кроме того, как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью настоящего 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 соответствовала целевой температуре выходящего потока КЧО. Более того, как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью настоящего описания, целевая температура выходящего 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 вариантах осуществления, где температура выходящего потока КЧО отличается от целевой температуры выходящего потока КЧО, один или несколько рабочих параметров КЧО (например, 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.) могут быть скорректированы (например, изменены), чтобы температура выходящего потока КЧО соответствовала (например, была такой же, совпадала с) целевой температуре выходящего потока КЧО. Реактор КЧО 10 может работать при любых подходящих рабочих параметрах, как описано в данном документе, которые могут обеспечивать обедненный водородом синтез-газ, как описано в данном документе, с молярным отношением H_2/CO в интервале приблизительно от 0,8 до 1,6, приблизительно от 0,8 до 1,2, приблизительно от 0,9 до 1,1 или равным приблизительно 1.

Реактор КЧО 10 может быть охарактеризован температурой смеси реагентов 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, или, с другой стороны, приблизительно от 100 до 500°C. В вариантах осуществления реактор КЧО 10 может быть охарактеризован температурой реактора КЧО меньше чем 1200, 1100 или 1000°C.

Реактор КЧО 10 может быть охарактеризован температурой выходящего потока КЧО (например, целевой температурой выходящего потока КЧО 15) больше чем или равной приблизительно 300°C, больше чем или равной приблизительно 600°C, или же больше чем или равной приблизительно 700°C, или же больше или равной приблизительно 750°C, или же больше чем или равной приблизительно 800°C, или же больше чем или равной 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.

В вариантах осуществления изобретения реактор КЧО 10 может быть охарактеризован любой подходящей температурой реактора и/или температурой слоя катализатора. Например, реактор КЧО 10 может быть охарактеризован температурой реактора и/или температурой слоя катализатора больше чем или равной приблизительно 300°C, или же больше чем или равной приблизительно 600°C, или же больше чем или равной приблизительно 700°C, или же больше чем или равной приблизительно 750°C, или же больше чем или равной приблизительно 800°C, или же больше чем или равной приблизительно 850°C, или, с другой стороны, 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.

Реактор КЧО 10 может работать при любом подходящем температурном профиле, который может обеспечивать обедненный водородом синтез-газ, как описано в данном документе. Реактор КЧО 10 может работать в адиабатических условиях, неадиабатических условиях, изотермических условиях, почти изотермических условиях, автотермических 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. Внешняя теплопередача также может быть результатом теплопотерь из слоя катализатора (или реактора) из-за излучения, теплопроводности или конвекции. Например, такой теплообмен со слоем катализатора может происходить с внешней средой или с зонами реактора до и после слоя катализатора.

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.

Кроме того, применительно к настоящему описанию термин "изотермические условия" включает изменение температуры меньше чем приблизительно $\pm 10^{\circ}\text{C}$ в реакторе и/или слое катализатора. В вариантах осуществления реактор КЧО 10 может работать при любых подходящих рабочих параметрах, которые могут обеспечивать изотермические условия.

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 вариантах почти изотермические условия 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.

Кроме того, применительно к настоящему описанию термин "почти изотермические условия" относится к условиям процесса, которые включают изменение температуры меньше чем приблизительно на $\pm 100^{\circ}\text{C}$ по всему реактору и/или слою катализатора. В вариантах осуществления изобретения способ, описанный в данном документе, может включать проведение реакции КЧО в почти изотермических условиях для получения обедненного водородом синтез-газа, при этом почти изотермические условия включают изменение температуры меньше чем приблизительно на $\pm 100^{\circ}\text{C}$ по всему реактору и/или слою катализатора. В вариантах осуществления реактор КЧО 10 может работать при любых подходящих рабочих параметрах, которые могут обеспечивать почти изотермические условия.

Почти изотермические условия могут быть обеспечены с помощью ряда переменных процесса и катализатора, таких как температура (например, теплообмен или теплопередача), давление, скорость потока газа, конфигурация реактора, конфигурация слоя катализатора, состав слоя катализатора, площадь поперечного сечения реактора, ступенчатость подачи газа, впрыскивание подачи газа, состав подачи газа и т.п., или их комбинации. Как правило, и без намерения быть связанными с какой-либо теорией, термины "теплопередача" или "теплообмен" относят к тепловой энергии, обмениваемой или передаваемой между двумя системами (например, двумя реакторами, такими как реактор КЧО и реактор крекинга), и термины "теплопередача" или "теплообмен" используют в документе взаимозаменяемо.

В некоторых вариантах осуществления достижение целевой температуры выходящего потока КЧО и/или почти изотермических условий может быть обеспечено за счет теплообмена или теплопередачи. Теплообмен может включать нагревание реактора или охлаждение реактора. В вариантах осуществления достижение целевой температуры выходящего потока КЧО и/или почти изотермических условий может быть обеспечено за счет охлаждения реактора. В другом варианте достижение целевой температуры выходящего потока КЧО и/или почти изотермических условий может быть обеспечено за счет нагревания реактора.

В некоторых вариантах осуществления изобретения достижение целевой температуры выходящего потока КЧО и/или почти изотермических условий может быть обеспечено прямым теплообменом и/или непрямым теплообменом. 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.

Теплообмен может включать внешний теплообмен, внешнее охлаждение охлаждающей жидкостью, реакционное охлаждение, охлаждение жидким азотом, криогенное охлаждение, электрическое нагревание, электродуговое нагревание, микроволновое нагревание, радиационное нагревание, сжигание природного газа, солнечное нагревание, инфракрасное нагревание, использование разбавителя в смеси реагентов КЧО и т.п. или их комбинации. Например, реакционное охлаждение может быть выполнено путем

проведения эндотермической реакции в охлаждающем змеевике/рубашке, связанных с реактором (например, расположенных внутри реактора).

В некоторых вариантах осуществления изобретения достижение целевой температуры выходящего потока КЧО и/или почти изотермических условий может быть обеспечено за счет отведения технологического тепла из реактора КЧО. В других вариантах осуществления достижение целевой температуры выходящего потока КЧО и/или почти изотермических условий может быть обеспечено путем подачи тепла в реактор КЧО. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, реактор КЧО может нуждаться как в нагревании, так и охлаждении для достижения целевой температуры выходящего потока КЧО и/или почти изотермических условий.

В вариантах осуществления изобретения теплообмен или теплопередача может включать введение охлаждающего агента, такого как разбавитель, в реактор (например, реактор КЧО 10), чтобы снизить температуру реактора и/или температуру слоя катализатора, при этом повышая температуру охлаждающего агента и/или меняя фазу охлаждающего агента. Охлаждающий агент может быть реакционноспособным или инертным. Охлаждающий агент может находиться в жидком состоянии и/или парообразном состоянии. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, охлаждающий агент может действовать как замедлитель воспламенения, например, за счет снижения температуры внутри реактора, изменения состава газовой смеси, уменьшения сгорания углеводородов до диоксида углерода и т.п.

В некоторых вариантах осуществления смесь реагентов КЧО 5 может дополнительно содержать разбавитель, причем разбавитель способствует достижению целевой температуры выходящего потока КЧО и/или почти изотермических условий посредством теплообмена, как раскрыто в данном документе. Разбавитель может содержать воду, водяной пар, инертные газы (например, аргон), азот, диоксид углерода и т.п., или их комбинации. Обычно разбавитель инертен по отношению к реакции КЧО, например разбавитель не участвует в реакции КЧО. Однако, как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью настоящего описания, некоторые разбавители (например, вода, водяной пар, диоксид углерода и т.д.) могут вступать в химические реакции, отличные от реакции КЧО, внутри реактора и могут менять состав получаемого синтез-газа, как будет более подробно описано ниже в данном документе; при этом другие разбавители (например, азот (N), аргон (Ar)) могут не участвовать в реакциях, которые меняют состав получаемого синтез-газа. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью настоящего описания, разбавитель может быть использован для изменения состава получаемого синтез-газа. Разбавитель может присутствовать в смеси реагентов КЧО 5 в любом подходящем количестве.

Реактор КЧО 10 может быть охарактеризован давлением КЧО (например, давлением реактора, измеренным на выходе или выпуске из реактора), больше чем или равным приблизительно 1 бар (изб.), или же больше чем или равным приблизительно 10 бар (изб.), или же больше чем или равным приблизительно 20 бар (изб.), или же больше чем или равным приблизительно 25 бар (изб.), или же больше чем или равным приблизительно 30 бар (изб.), или же больше чем или равным приблизительно 35 бар (изб.), или же больше чем или равным приблизительно 40 бар (изб.), или же больше чем или равным приблизительно 50 бар (изб.), или, с другой стороны, меньше чем 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 же приблизительно от 1 до 90 бар (изб.), или, с другой стороны, приблизительно от 1 до 70 бар, или же приблизительно от 1 до 40 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.), или же приблизительно от 20 до 90 бар (изб.), или же приблизительно от 25 до 85 бар (изб.), или же приблизительно от 20 до 60 бар (изб.).

Реактор КЧО 10 может быть охарактеризован временем контакта КЧО приблизительно от 0,001 мс до 5 с, или же приблизительно от 0,001 мс до 1 с, или же приблизительно от 0,001 до 100 мс, или же приблизительно от 0,001 до 10 мс, или же приблизительно от 0,001 до 5 мс или, с другой стороны, приблизительно от 0,01 до 1,2 мс. Обычно время контакта реактора, содержащего катализатор, относится к среднему количеству времени, которое соединение (например, молекула этого соединения) проводит в контакте с катализатором (например, в слое катализатора), например среднее количество времени, которое требуется соединению (например, молекуле этого соединения), чтобы пройти через слой катализатора. В некоторых вариантах осуществления реактор КЧО 10 может быть охарактеризован временем контакта приблизительно от 0,001 до 5 мс или, с другой стороны, приблизительно от 0,01 до 1,2 мс.

Все раскрытые здесь рабочие параметры КЧО применимы во всех вариантах осуществления, раскрытых в данном документе, если не указано иное. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью настоящего описания, каждый рабочий параметр КЧО может быть скорректирован для получения обедненного водородом синтез-газа, как описано в данном документе. Например, рабочие параметры КЧО могут быть скорректированы, чтобы обеспечить повышенное содержание H_2 в синтез-газе при условии, что молярное отношение H_2/CO остается в желаемом интервале (например, приблизительно от 0,8 до 1,6). В качестве другого примера рабочие параметры КЧО могут быть скорректированы, чтобы получить пониженное содержание CO_2 синтез-газа в выходящем потоке реакто-

ра КЧО 15. В качестве еще одного примера рабочие параметры КЧО могут быть скорректированы с целью получения пониженного содержания непрореагировавших углеводов (например, непрореагировавшего CH_4) в синтез-газе в выходящем потоке реактора КЧО 15.

В вариантах осуществления изобретения реактор КЧО 10 характеризуется по меньшей мере одним рабочим параметром КЧО, выбранным из группы, состоящей из температуры реагентов КЧО приблизительно от 100 до 500°C; давления КЧО приблизительно от 20 до 80 бар (изб.); времени контакта КЧО приблизительно от 0,001 мс до 5 с; молярного отношения углерода к кислороду (C/O) в смеси реагентов КЧО приблизительно от 0,5:1 до 3:1, где молярное отношение CO означает общее количество молей углерода (C) углеводов в смеси реагентов, поделенное на общее количество молей кислорода (O_2) в смеси реагентов; молярного отношения водяного пара к углероду (П/C) в смеси реагентов КЧО меньше чем приблизительно 0,6:1, где молярное отношение П/C означает общее количество молей воды (H_2O) в смеси реагентов, поделенное на общее количество молей углерода (C) углеводов в смеси реагентов; и их комбинаций.

В вариантах осуществления изобретения реактор КЧО 10 характеризуется по меньшей мере одним рабочим параметром КЧО, выбранным из группы, состоящей из температуры смеси реагентов КЧО приблизительно от 100 до 500°C; давления КЧО приблизительно от 25 до 80 бар (изб.); времени контакта КЧО приблизительно от 0,001 мс до 5 с; молярного отношения углерода к кислороду (C/O) в смеси реагентов КЧО приблизительно от 0,5:1 до 2:1, где молярное отношение C/O означает общее количество молей углерода (C) углеводов в смеси реагентов, поделенное на общее количество молей кислорода (O_2) в смеси реагентов; молярного отношения водяного пара к углероду (П/C) в смеси реагентов КЧО меньше чем приблизительно 0,25:1, где молярное отношение П/C означает общее количество молей воды (H_2O) в смеси реагентов, поделенное на общее количество молей углерода (C) углеводов в смеси реагентов; и их комбинаций.

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, т.е. 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.

В вариантах осуществления изобретения 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), такие как SiO_2 , карбид кремния (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.

В некоторых вариантах осуществления 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.

В некоторых вариантах осуществления 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.

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

Без ограничения, способы КЧО, реакторы 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

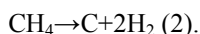
Heterogeneous Catalytic Reactions", и в предварительной заявке на патент США № 62/521831, поданной 19 июня 2017 г. (международная заявка № PCT/IB2018/054470, поданная 18 июня 2018 г.) под названием "An Improved Process for Syngas Production for Petrochemical Applications", каждая из которых включена в данный документ посредством ссылки во всей полноте.

В вариантах осуществления изобретения катализатор КЧО может быть охарактеризован изменением производительности катализатора в пределах приблизительно 20%, или же в пределах приблизительно 17,5%, или же в пределах приблизительно 15%, или же в пределах приблизительно 12,5%, или же в пределах приблизительно 10%, или же в пределах приблизительно 7,5%, или же в пределах приблизительно 5%, или же в пределах приблизительно 2,5% или, с другой стороны, в пределах приблизительно 1% от целевой производительности катализатора в течение периода времени, равного или больше чем приблизительно 500 ч, или же равного или больше чем приблизительно 1000 ч, или же равного или больше чем приблизительно 2500 ч, или же равного или больше чем приблизительно 5000 ч, или же равного или больше чем приблизительно 7500 ч, или, с другой стороны, равного или больше чем приблизительно 10000 ч, где производительность катализатора определяют как количество синтез-газа в выходящем потоке реактора КЧО 15, извлеченном из реактора КЧО 10, поделенное на количество углеводородов, введенных в реактор КЧО 10 в смеси реагентов КЧО 5.

Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью настоящего описания, и без намерения быть связанными с какой-либо теорией, производительность катализатора является количественной мерой активности катализатора, где активность катализатора означает способность катализатора (например, катализатора КЧО) повышать скорость химической реакции (например, реакции КЧО) при заданном наборе условий реакции (например, рабочих параметрах КЧО). Применительно к настоящему описанию катализатор КЧО, имеющий изменение производительности больше чем приблизительно 20%, может быть назван "отработанным катализатором КЧО" (в отличие от активного катализатора КЧО). В данном контексте целевая производительность катализатора связана с активным катализатором КЧО (например, свежим катализатором КЧО и/или регенерированным катализатором КЧО). Применительно к настоящему описанию термин "свежий катализатор КЧО" относится к катализатору КЧО, который не был использован в процессе КЧО. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью настоящего описания, активный катализатор КЧО демонстрирует оптимальную (например, максимальную) каталитическую активность в отношении химической реакции (например, реакции КЧО) при заданном наборе условия реакции (например, рабочих параметрах КЧО). Кроме того, как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью настоящего описания, целевая производительность катализатора представляет собой максимальную производительность катализатора для активного катализатора КЧО (например, свежего катализатора КЧО и/или регенерированного катализатора КЧО) при заданном наборе условий реакции (например, рабочих параметрах КЧО). Кроме того, как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью настоящего описания, термины "производительность катализатора" и "целевая производительность катализатора" используются в контексте устойчивого режима работы реактора КЧО (например, реактора КЧО 10).

Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью настоящего описания, активность катализатора (например, активность катализатора КЧО) со временем может меняться (например, затухать, падать) по множеству причин, таких как отравление (например, из-за загрязняющих вещества в сырье), засорение (например, коксование углеродом, образующимся в результате реакций крекинга/конденсации/разложения углеводородных реагентов, промежуточных продуктов и/или продуктов), термическая деградация (например, разрушение структуры подложки, твердофазные реакции, истирание), выщелачивание активного компонента, миграция активных компонентов внутри и/или снаружи частиц катализатора, побочные реакции, истирание/измельчение и т.п. или их комбинации. Снижение активности катализатора приводит к отработанным катализаторам (например, отработанным катализаторам КЧО). В вариантах осуществления отработанные катализаторы могут быть регенерированы и возвращены в производственный процесс, как более подробно описано ниже в данном документе.

В вариантах осуществления изобретения часть углеводородов (например, метана) в смеси реагентов КЧО 5 может подвергаться реакции термического разложения до углерода (C) и H₂, например, как представлено уравнением (2)

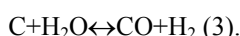


Реакция разложения углеводородов, таких как метан, усиливается при повышенных температурах и повышает содержание водорода в синтез-газе в выходящем потоке реактора КЧО 15. Однако углерод, образующийся в результате реакции разложения углеводородов (например, по реакции разложения, представленной уравнением (2)), может привести к закоксовыванию катализатора КЧО из-за осаждения углерода на катализаторе КЧО, тем самым давая отработанный катализатор КЧО. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью настоящего описания и без намерения быть связанными с какой-либо теорией, хотя процентное содержание углеводородов в смеси реагентов КЧО 5, которая подвергается реакции разложения (например, реакции разложения, представленной

уравнением (2)), растёт с увеличением молярного отношения C/O в смеси реагентов КЧО 5, часть углеводородов может подвергаться реакции разложения до C и H₂ даже при относительно низких молярных отношениях C/O в смеси реагентов КЧО 5 (например, при молярном отношении C/O в смеси реагентов КЧО 5 меньше чем приблизительно 1:1). Кроме того, как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью настоящего описания, качество углеводородной подачи в реактор КЧО 10 может влиять на коксование. Например, углеводороды с более высоким содержанием углерода (например, углеводороды, содержащие 2 или более атома углерода, C₂₊) могут давать больше кокса, чем метан, из-за их более высокого содержания углерода, чем у метана.

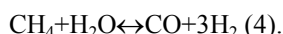
В одном аспекте смесь реагентов КЧО 5 может дополнительно содержать разбавитель, такой как вода и/или водяной пар и CO₂. Реактор КЧО 10 может работать при любых подходящих рабочих условиях (например, рабочих параметрах КЧО), которые могут обеспечивать синтез-газ желаемого состава (например, с желаемым молярным отношением H₂/CO, желаемым содержанием CO₂ и т.д.); например, реактор КЧО 10 может работать с введением воды и/или водяного пара и CO₂ в реактор КЧО 10.

Когда в реакторе присутствует углерод (например, кокс; C, образующийся в результате реакции разложения, представленной уравнением (2)), разбавитель вода и/или водяной пар могут реагировать с углеродом и генерировать дополнительные количества CO и H₂, например, как представлено уравнением (3)



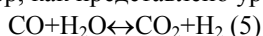
Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью настоящего описания, присутствие воды и/или водяного пара в реакторе КЧО 10 может уменьшить количество кокса в реакторе КЧО 10 (например, количество кокса, осажденного на катализаторе КЧО, количество отработанного катализатора КЧО, присутствующего в реакторе КЧО 10), тем самым обеспечивая сохранение производительности катализатора.

Кроме того, как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью настоящего описания, вода и/или водяной пар могут быть использованы для изменения состава получаемого синтез-газа в выходящем потоке реактора КЧО 15. Водяной пар может реагировать с метаном, например, как представлено уравнением (4)



В одном аспекте разбавитель, содержащий воду и/или водяной пар, может повышать содержание водорода полученного синтез-газа в выходящем потоке реактора КЧО 15. Например, в аспектах, где смесь реагентов КЧО 5 включает разбавитель воду и/или водяной пар, полученный синтез-газ в выходящем потоке реактора КЧО 15 может быть охарактеризован молярным отношением водорода к монооксиду углерода, которое увеличивается по сравнению с молярным отношением водорода к монооксиду углерода синтез-газа, полученного в аналогичном во всем остальном процессе, проводимом со смесью реагентов, содержащей углеводороды и кислород, без разбавителя воды и/или водяного пара. Без намерения быть связанными какой-либо теорией считают, что реакция риформинга (например, представленная уравнением (4)) является эндотермической реакцией. Реакция риформинга, представленная уравнением (4), может отводить часть технологического тепла (например, тепла, производимого экзотермической реакцией КЧО, представленной уравнением (1)).

В присутствии воды и/или водяного пара в реакторе КЧО 10 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 (5)



Хотя реакция WGS может увеличить молярное отношение H₂/CO в синтез-газе, производимом в реакторе КЧО 10, она также дает CO₂.

Введение водяного пара и/или воды может способствовать сохранению активности катализатора КЧО. В вариантах осуществления изобретения смесь реагентов КЧО 5 может быть охарактеризована молярным отношением водяного пара к углероду (П/C) и/или водяного пара к CH₄ (П/CH₄) меньше чем или равным 1,0, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, или в интервале приблизительно от 0,1 до 1,0, от 0,2 до 0,6 или от 0,2 до 0,5. В вариантах осуществления реактор КЧО 10 может работать при молярном соотношении П/C и/или молярном отношении пара к CH₄ (П/CH₄) в смеси реагентов КЧО 5 меньше чем приблизительно 0,6:1, или же меньше чем приблизительно 0,5:1, или же меньше чем приблизительно 0,4:1, или же меньше чем приблизительно 0,3:1, или же меньше чем приблизительно 0,2:1, или же меньше чем приблизительно 0,1:1, или, с другой стороны, приблизительно от 0,01:1 до меньше чем приблизительно 0,6:1, или же приблизительно от 0,05:1 до 0,6:1, или же приблизительно от 0,1:1 до 0,5:1, или же приблизительно от 0,15:1 до 0,6:1 или, с другой стороны, приблизительно от 0,2:1 до 0,6:1. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью настоящего описания, водяной пар, который вводят в реактор КЧО для использования в качестве разбавителя в реакции КЧО, раскрытой в документе, присутствует в значительно меньших количествах, чем количества пара, используемого в процессах парового риформинга (например, ПРМ), и как таковой способ получения синтез-газа, раскрытый в данном документе, может

давать синтез-газ (например, обедненный водородом) с меньшими количествами водорода по сравнению с количествами водорода в синтез-газе, получаемом путем парового риформинга.

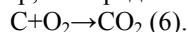
Молярное отношение П/С в смеси реагентов КЧО 5 может быть скорректировано на основании желаемой температуры выходящего потока КЧО (например, целевой температуры выходящего потока КЧО), чтобы скорректировать содержание H_2 в полученном синтез-газе (например, синтез-газе 15). Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью настоящего описания, реакция (4), которая потребляет водяной пар в реакторе КЧО, может быть менее предпочтительной по сравнению с реакцией конверсии водяного газа (WGS) (5) в реакторе КЧО 10, поскольку реакция (4) позволяет увеличить содержание H_2 в полученном синтез-газе (например, синтез-газе 15), а также отношение М полученного синтез-газа (например, синтез-газа 15), где отношение М представляет собой молярное отношение, определяемое как $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$. Кроме того, как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью настоящего описания, реакция (5) превращает воду и СО как в H_2 , так и в CO_2 .

Без намерения быть связанными какой-либо теорией считают, что присутствие воды и/или водяного пара в реакторе КЧО 10 меняет воспламеняемость смеси реагентов КЧО 5, тем самым обеспечивая более широкий практический интервал молярных отношений С/О в смеси реагентов КЧО 5. Кроме того, и без намерения быть связанными какой-либо теорией считают, что присутствие воды и/или водяного пара в реакторе КЧО 10 позволяет использовать более низкие молярные отношения С/О в смеси реагентов КЧО 5. Кроме того, и без намерения быть связанными какой-либо теорией считают, что присутствие воды и/или водяного пара в реакторе КЧО 10 позволяет работать реактору КЧО 10 при относительно высоких давлениях.

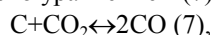
Специалисту в данной области техники будет понятно, что введение воды и/или водяного пара в реактор КЧО 10 может приводить к росту количества непрореагировавших углеводородов в синтез-газе 15. Кроме того, как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью настоящего описания, некоторые расположенные ниже по потоку процессы химического синтеза допускают ограниченные количества непрореагировавших углеводородов в синтез-газе.

В некоторых аспектах синтез-газ 15 может содержать меньше чем приблизительно 7,5 мол.%, или же меньше чем приблизительно 5 мол.%, или, с другой стороны, меньше чем приблизительно 2,5 мол.% углеводородов (например, непрореагировавших углеводородов, непрореагировавшего CH_4). В таких аспектах синтез-газ 15 может быть произведен в процессе КЧО, в котором используют воду и/или водяной пар.

В вариантах осуществления изобретения CO_2 вводят в реактор КЧО 10 (например, через линию 7А). Поскольку кислород присутствует в смеси реагентов КЧО 5, 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)



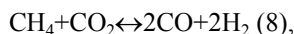
Когда в реакторе присутствует углерод (например, кокс; С, образующийся в результате реакции разложения, представленной уравнением (2)), CO_2 (например, введенный в реактор КЧО 10 в виде части смеси реагентов КЧО 5 и/или полученный по реакции, представленной уравнением (6)), может реагировать с углеродом, например, как представлено уравнением (7):



тем самым уменьшая количество CO_2 и увеличивая количество СО в получаемом синтез-газе в выходящем потоке реактора КЧО 15.

Использование смесей реагентов 5, содержащих высшие углеводороды (например, C_{2+}), может приводить к образованию большего количества кокса и, следовательно, к обогащению СО и пониженному молярному отношению H_2/CO синтез-газа в выходящем потоке реактора КЧО 15. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью настоящего описания, присутствие CO_2 в реакторе КЧО 10 может уменьшить количество кокса в реакторе КЧО 10 (например, количество кокса, осажденного на катализаторе КЧО, количество отработанного катализатора КЧО, присутствующего в реакторе КЧО 10), тем самым обеспечивая сохранение производительности катализатора. Впрыскивание CO_2 также способствует повышению эффективности по углероду, поскольку углерод в CO_2 преобразуется в дополнительный СО. В результате большее количество СО будет произведено на миллион БТЕ (MMBTU) исходных реагентов (например, природного газа) согласно вариантам осуществления настоящего изобретения. Этот дополнительный СО может способствовать увеличению выхода химического продукта (например, при последующем синтезе 30) при том же расходе исходных реагентов (например, природного газа).

Кроме того, CO_2 может реагировать с метаном по реакции сухого риформинга, например, как представлено уравнением (8)



тем самым уменьшая количество CO_2 в получаемом синтез-газе в выходящем потоке реактора КЧО 15.

Без намерения быть связанными какой-либо теорией считают, что реакция сухого риформинга (например, представленная уравнением (8)), является эндотермической реакцией (например, сильно эндотермической реакцией). Реакция сухого риформинга может отводить часть технологического тепла (например, тепла, генерируемого экзотермической реакцией КЧО, представленной уравнением (1)).

В вариантах осуществления изобретения разбавитель, содержащий диоксид углерода, может увеличивать содержание монооксида углерода в получаемом синтез-газе в выходящем потоке реактора КЧО 15. Например, в вариантах осуществления, где смесь реагентов КЧО 5 содержит диоксид углерода, синтез-газ в выходящем потоке реактора КЧО 15 может быть охарактеризован молярным отношением водорода к монооксиду углерода, которое уменьшается по сравнению с молярным отношением водорода к монооксиду углерода синтез-газа, полученного в аналогичном во всем остальном процессе, проводимом со смесью реагентов, содержащей углеводороды и кислород, без разбавителя диоксида углерода. Без намерения быть связанными какой-либо теорией считают, что диоксид углерода может реагировать с коксом внутри реактора КЧО 10 и генерировать дополнительный СО, например, как представлено уравнением (7). Кроме того, без намерения быть связанными какой-либо теорией считают, что диоксид углерода может участвовать в реакции сухого риформинга метана, тем самым генерируя дополнительные количества СО и Н₂, например, как представлено уравнением (8). Сухой риформинг метана обычно сопровождается реакцией между диоксидом углерода и водородом, которая приводит к образованию дополнительных количеств СО и воды.

В вариантах осуществления изобретения смесь реагентов КЧО 5 может содержать диоксид углерода в количестве, эффективном для обеспечения меньше чем приблизительно 7 мол.%, или же меньше чем приблизительно 6 мол.%, или же меньше чем приблизительно 5 мол.%, или, с другой стороны, приблизительно от 0,1 до 7 мол.%, или же приблизительно от 0,25 до 6 мол.%, или, с другой стороны, приблизительно от 0,5 до 5 мол.% диоксида углерода в синтез-газе в выходящем потоке реактора КЧО 15 из расчета на общий мол.% синтез-газа. Диоксид углерода в смеси реагентов КЧО 5 может быть СО₂ из источников природного газа, где СО₂ вводят в реактор КЧО 10 вместе с углеводородами, и/или дополнительным или вспомогательным СО₂, например СО₂, извлекаемым в виде технологического потока и возвращаемым в реактор КЧО 10 (например, поток СО₂ 7А).

В вариантах осуществления изобретения конверсия углеводородов в реакторе КЧО 10 больше, чем конверсия углеводородов в реакторе КЧО в аналогичном во всем остальном процессе, который дает обедненный водородом синтез-газ из углеводородов, содержащих пониженное количество высших углеводородов (например, углеводородов C₂₊). Например, в вариантах осуществления конверсия углеводородов в реакторе КЧО 10 для исходной смеси реагентов 5, содержащей больше чем или приблизительно 5, 4 или 3 мол.% C₂₊ алканов, выше, чем конверсия углеводородов в реакторе КЧО в аналогичном во всем остальном процессе, который производит обедненный водородом синтез-газ из смеси реагентов 5, содержащей меньше чем приблизительно 5, 4 или 3 мол.% C₂₊ алканов соответственно.

В вариантах осуществления изобретения выходящий поток реактора КЧО 15 включает обедненный водородом синтез-газ, и никакая дополнительная регулировка молярного отношения Н₂/СО не предусмотрена перед расположенным ниже по потоку реактором синтеза расположенной ниже по потоку установки синтеза 30. В вариантах осуществления раскрытый в изобретении способ может дополнительно включать (i) извлечение выходящего потока реактора КЧО 15 из реактора КЧО 10; где выходящий поток реактора КЧО 15 содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, воду и непрореагировавшие углеводороды, и где выходящий поток реактора КЧО 15 характеризуется молярным отношением Н₂/СО больше чем приблизительно 1,6, 1,5, 1,4, 1,3 или 1,2; и (ii) подачу по меньшей мере части выходящего потока реактора КЧО 15 в реактор обратной конверсии водяного газа (r-WGS) 20, в котором часть водорода из выходящего потока реактора КЧО 15 реагирует с диоксидом углерода посредством реакции r-WGS, давая воду и монооксид углерода, с получением обедненного водородом синтез-газа, который может быть выведен из реактора r-WGS 20 через выходящий поток реактора r-WGS 25.

Реакция r-WGS представлена уравнением (9)



В вариантах осуществления изобретения описанный в изобретении способ может также включать введение дополнительного количества диоксида углерода 7В в реактор r-WGS 20, чтобы сдвинуть реакцию r-WGS в сторону образования монооксида углерода (то есть, сместить реакцию WGS уравнения 5 в сторону образования монооксида углерода).

В вариантах осуществления изобретения раскрытый в настоящем документе способ может дополнительно включать (а) извлечение выходящего потока реактора r-WGS 25 из реактора r-WGS; где выходящий поток реактора r-WGS содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, воду и непрореагировавшие углеводороды; и (б) удаление по меньшей мере части воды из выходящего потока реактора r-WGS 25 с получением обедненного водородом синтез-газа; где количество воды в выходящем потоке реактора r-WGS больше, чем количество воды в обедненном водородом синтез-газе.

В вариантах осуществления изобретения раскрытый в настоящем документе способ дополнительно включает (1) контактирование части выходящего потока реактора КЧО 15 по меньшей мере с частью выходящего потока реактора r-WGS 25 с получением объединенного выходящего потока и (2) удаление

по меньшей мере части воды из объединенного выходящего потока с получением обедненного водородом синтез-газа, где количество воды в объединенном выходящем потоке больше, чем количество воды в обедненном водородом синтез-газе.

В вариантах осуществления описанный в изобретении способ исключает стадию введения по меньшей мере части выходящего потока реактора КЧО 15 и/или по меньшей мере части обедненного водородом синтез-газа в выходящем потоке реактора r-WGS 25 в узел извлечения водорода для уменьшения количества водорода в выходящем потоке реактора КЧО 15 и/или обедненным водородом синтез-газе в выходящем потоке реактора r-WGS 25 соответственно.

В вариантах осуществления изобретения обедненный водородом синтез-газ (например, в выходящем потоке реактора КЧО 15 и/или выходящем потоке реактора r-WGS 25) может иметь содержание CO_2 меньше чем приблизительно 10 мол.%, меньше чем приблизительно 9 мол.%, меньше чем приблизительно 8 мол.%, меньше чем приблизительно 7 мол.%, или же меньше чем приблизительно 6 мол.%, или же меньше чем приблизительно 5 мол.%, или же меньше чем приблизительно 4 мол.%, или же меньше чем приблизительно 3 мол.%, или же меньше чем приблизительно 2 мол.%, или же меньше чем приблизительно 1 мол.%, или, с другой стороны больше чем приблизительно 0,1 мол.%, или же больше чем приблизительно 0,25 мол.%, или же больше чем приблизительно 0,5 мол.%, или, с другой стороны, приблизительно от 0,1 до 7 мол.%, или же приблизительно от 0,25 до 6 мол.%, или же приблизительно от 0,5 до 5 мол.%.

Как отмечалось выше, концентрацию CO_2 в обедненном водородом синтез-газе (например, в выходящем потоке реактора КЧО 15 и/или выходящем потоке реактора r-WGS 25) можно контролировать посредством впрыскивания CO_2 (например, посредством потока CO_2 7А и/или 7В соответственно) и/или путем изменения рабочих условий реактора КЧО 10. Количество CO_2 в обедненном водородом синтез-газе можно регулировать в зависимости от расположенного ниже по потоку синтеза 30. Например, когда желательны небольшие количества CO_2 в обедненном водородом синтез-газе, подаваемом на последующую установку синтеза 30 (например, для находящегося ниже по потоку синтеза ДМЭ, где небольшие количества CO_2 в подаче обедненного водородом синтез-газа желательны для увеличения производства промежуточного соединения метанола и, следовательно, увеличения синтеза ДМЭ), количество CO_2 в обедненном водородом синтез-газе может быть скорректировано, как указано выше.

В вариантах осуществления изобретения выходящий поток реактора КЧО 15 и/или выходящий поток реактора r-WGS 25 может быть подвергнут переработке, такой как извлечение непрореагировавших углеводородов, разбавителя, воды и т.д. В вариантах осуществления вода может быть сконденсирована и отделена от выходящего потока реактора КЧО 15 и/или выходящего потока реактора r-WGS 25, например, в конденсаторе. Понятно, что такая переработка для удаления углеводородов, разбавителя, воды и т.д. не меняет молярного отношения H_2/CO потока. В вариантах осуществления описанный в изобретении способ может дополнительно включать (i) извлечение по меньшей мере части непрореагировавших углеводородов из выходящего потока реактора КЧО 15 и/или выходящего потока реактора r-WGS 25 с получением извлеченных углеводородов и (ii) рециркуляцию по меньшей мере части извлеченных углеводородов в реактор КЧО 10. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью настоящего описания, хотя в процессах КЧО могут быть достигнуты довольно высокие конверсии (например, конверсии больше чем или приблизительно 90%), непрореагировавшие углеводороды могут быть извлечены и рециркулированы обратно в реактор КЧО 10.

В вариантах осуществления реактор КЧО с впрыскиванием CO_2 , как описано выше, используют для получения обедненного водородом синтез-газа для последующего химического синтеза.

В вариантах осуществления раскрытый в настоящем документе способ дополнительно включает использование по меньшей мере части обедненного водородом синтез-газа (например, в выходящем потоке реактора КЧО 15 и/или выходящем потоке реактора r-WGS 25) в находящемся ниже по потоку процессе синтеза, включающем расположенную ниже по потоку установку синтеза 30.

Расположенный ниже по потоку процесс синтеза может представлять собой любой процесс, в котором обедненный водородом синтез-газ используют для получения по меньшей мере одного химического продукта 35. Например, в вариантах осуществления и без ограничения находящийся ниже по потоку процесс выбирают из группы, включающей способ синтеза уксусной кислоты, способ синтеза диметилового эфира, оксосинтез алифатических альдегидов и/или спиртов и их комбинации, а находящаяся ниже по потоку установка синтеза 30 включает установку, пригодную для синтеза уксусной кислоты 35А, синтеза диметилового эфира (ДМЭ) 35В, оксосинтеза алифатических альдегидов 35С и/или спиртов 35D или их комбинации.

В вариантах осуществления изобретения способ, раскрытый в данном документе, не включает изменение молярного отношения H_2/CO обедненного водородом синтез-газа (например, в выходящем потоке реактора КЧО 15 и/или выходящем потоке реактора r-WGS 25) между реактором КЧО 10 и расположенным ниже по потоку реактором синтеза расположенной ниже по потоку установки синтеза 30. Таким образом, в вариантах осуществления изобретения система химического синтеза, раскрытая в данном документе, не включает устройство (например, узел извлечения водорода, PSA) для изменения молярного отношения H_2/CO обедненного водородом синтез-газа (например, в выходящем потоке реактора КЧО

15 и/или выходящем поток реактора r-WGS 25) между реактором КЧО 10 и расположенным ниже по потоку реактором синтеза установки синтеза 30, находящейся ниже по потоку. В вариантах осуществления изобретения система химического синтеза, раскрытая в данном документе, включает устройство уменьшенного размера (по сравнению с обычным) для изменения молярного отношения H_2/CO обедненного водородом синтез-газа (например, в выходящем потоке реактора КЧО 15 и/или выходящем потоке реактора r-WGS 25) между реактором 10 КЧО и расположенным ниже по потоку реактором синтеза находящейся ниже по потоку установки синтеза 30.

В вариантах осуществления изобретения описанный в настоящем документе способ не включает регулирование молярного отношения H_2/CO обедненного водородом синтез-газа, кроме как необязательного проведения обратной конверсии водяного газа в выходящем потоке реактора КЧО 15 перед использованием обедненного водородом синтез-газа в находящемся ниже по потоку реакторе химического синтеза последующей установки химического синтеза 30. Таким образом, в вариантах осуществления изобретения система химического синтеза, раскрытая в настоящем документе, не включает устройство регулирования молярного отношения H_2/CO обедненного водородом синтез-газа, кроме необязательного устройства обратной конверсии водяного газа перед находящимся ниже по потоку реактором синтеза находящейся ниже по потоку установки 30.

В вариантах осуществления описанный в изобретении способ не включает удаление потока водорода из обедненного водородом синтез-газа (например, выходящего потока реактора КЧО 15 и/или выходящего потока реактора r-WGS 25) перед использованием обедненного водородом синтез-газа в находящемся ниже по потоку химическом синтезе. Таким образом, в вариантах осуществления раскрытая в изобретении система химического синтеза не включает устройство, выполненное с возможностью удаления потока водорода из обедненного водородом синтез-газа между реактором КЧО и расположенным ниже по потоку реактором синтеза находящейся ниже по потоку установки синтеза 30. В вариантах осуществления раскрытая в изобретении система химического синтеза включает устройство уменьшенного размера (по сравнению с обычным), выполненное с возможностью удаления потока водорода из обедненного водородом синтез-газа, между реактором КЧО и расположенным ниже по потоку реактором синтеза последующей установки синтеза 30.

В вариантах осуществления изобретения реактор КЧО 10 может производить обедненный водородом синтез-газ при высоких давлениях (например, больше чем или равных приблизительно 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 бар (изб.)), которые требуются для расположенных ниже по потоку процессов химического синтеза (например, для синтеза уксусной кислоты, ДМЭ). Соответственно, раскрытые в изобретении система и способ производства обедненного водородом синтез-газа посредством КЧО в вариантах осуществления могут также снижать потребность в энергии для получения химиката, производимого в расположенном ниже по потоку синтезе 30.

В вариантах осуществления раскрытый в данном документе способ может преимущественно показывать улучшения по одной или нескольким характеристикам процесса в сравнении с традиционными способами.

Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью настоящего описания, поскольку реакция КЧО является экзотермической, требуется очень небольшая подача тепла в виде сгорания топлива (например, для предварительного нагрева реагентов в смеси реагентов 5, которую подают на участок генерации синтез-газа КЧО), по сравнению с обычным паровым риформингом. По существу, способ химического синтеза с использованием обедненного водородом синтез-газа КЧО, раскрытый в данном документе, может преимущественно давать меньше CO_2 при сжигании топлива по сравнению с паровым риформингом.

Использование смесей реагентов КЧО, содержащих высшие углеводороды и/или CO_2 , как описано в изобретении, обеспечивает высокую селективность и, следовательно, повышает эффективность по всему углероду синтеза обедненного водородом синтез-газа по сравнению с традиционными процессами. Поскольку КЧО может работать при более высоких давлениях, чем обычные способы синтеза синтез-газа (например, сухой риформинг), используемые для производства обедненного водородом синтез-газа, требования к сжатию обедненного водородом синтез-газа перед расположенным ниже по потоку химическим синтезом за счет этого могут быть снижены (и/или такое сжатие исключено) по сравнению с обычными процессами.

Дополнительные преимущества способов производства химикатов, которые раскрыты в изобретении, могут быть очевидны для специалиста в данной области техники, рассматривающего настоящее описание.

Примеры

Поскольку варианты осуществления изобретения описаны 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 или прилагаемой формулы изобретения.

Пример 1. Способ получения синтез-газа смоделирован в виде равновесного реактора в ASPEN (усовершенствованная система разработки технологических процессов).

Фиг. 2 представляет собой график зависимости молярного отношения монооксида углерода к водороду (CO/H_2) в синтез-газе КЧО от температуры реактора без впрыскивания CO_2 в исходные реагенты для молярных соотношений CH_4/O_2 2,2 и 1,7 и давлений 40 и 100 бар, показывающий молярные отношения CO/H_2 , которые могут быть получены при КЧО с учетом термодинамических ограничений при различных температурах реактора КЧО 10.

Фиг. 3 представляет собой график зависимости молярного отношения монооксида углерода к водороду (CO/H_2) в синтез-газе КЧО от температуры реактора с впрыскиванием CO_2 для исходных реагентов, имеющих молярное отношение диоксида углерода к метану (CO_2/CH_4) 0,5, молярных соотношений CH_4/O_2 2,2 и 1,7 и давлений 40 и 100 бар.

Фиг. 4 представляет собой график зависимости молярного отношения монооксида углерода к водороду (CO/H_2) в синтез-газе КЧО от температуры реактора с впрыскиванием CO_2 для исходных реагентов, имеющих молярное отношение диоксида углерода к метану (CO_2/CH_4) 1, молярных соотношений CH_4/O_2 2,2 и 1,7 и давлений 40 и 100 бар (изб.).

Как видно на фиг. 2, при температуре выше 900°C и при низком молярном отношении CH_4/O_2 может быть получен синтез-газ с молярным отношением H_2/CO меньше чем 2. Из фиг. 3 и 4 очевидно, что впрыскивание CO_2 в подачу реагентов расширяет окно работоспособности КЧО до более низких температур и более высоких молярных соотношений CH_4/O_2 . Как отмечено в данном документе, введение CO_2 также обеспечивает повышение эффективности по углероду, поскольку углерод в CO_2 преобразуется в дополнительный CO . В результате больше CO будет произведено из расчета миллион БТЕ (MMBTU) подачи реагентов (например, природного газа) согласно вариантам осуществления настоящего изобретения. Этот дополнительный CO может способствовать повышению выхода химического продукта при том же расходе исходных реагентов (например, природного газа). Подобный эффект может быть получен, если подвергать весь или часть синтез-газа в выходящем потоке реактора КЧО 15 обратной конверсии водяного газа (WGS) в реакторе г-WGS 20 за счет впрыскивания CO_2 7В в отдельный реактор г-WGS 20 после реактора КЧО 10. Как видно на фиг. 2-4, реактор КЧО может производить обедненный водородом синтез-газ при высоких давлениях (например, больше чем или равных приблизительно 25, 30, 35, 40, 45, 50 бар), которые требуются для последующих химических синтезов (например, для синтеза уксусной кислоты, ДМЭ), что снижает или устраняет необходимость сжатия выходящего потока реактора КЧО перед расположенным ниже по потоку синтезом 30.

Фиг. 5 представляет собой график зависимости, показывающий молярное отношение монооксида углерода к водороду (H_2/CO) в синтез-газе КЧО как функции конверсии (%) и молярного отношения диоксида углерода к углероду (CO_2/C) в исходных реагентах (на надписях на чертеже) при давлении 30 бар и молярном отношении кислорода к углероду (O_2/C) 0,55.

Фиг. 6 представляет собой график, показывающий молярное отношение монооксида углерода к водороду (H_2/CO) в синтез-газе КЧО как функции конверсии (%) и молярного отношения диоксида углерода к углероду (CO_2/C) в исходных реагентах (на надписях на чертеже) при давлении 75 бар и молярном отношении кислорода к углероду (O_2/C) 0,55.

Как видно из фиг. 5 и 6, молярное отношение CO_2/C , необходимое для получения обедненного водородом синтез-газа КЧО, имеющего молярное отношение H_2/CO , равное 1, уменьшается по мере увеличения давления.

Фиг. 7 представляет собой график зависимости, показывающий молярное отношение монооксида углерода к водороду (H_2/CO) в синтез-газе КЧО как функции конверсии (%) и молярного отношения углеводородов, содержащих три углерода (C_3), к углероду (C_3/C) в исходных реагентах (на надписях на чертеже) при давлении 75 бар, молярном отношении кислорода к углероду (O_2/C) 0,55 и молярном отношении диоксида углерода к углероду (CO_2/C) 0,25.

Фиг. 8 представляет собой график зависимости, показывающий молярное отношение монооксида углерода к водороду (H_2/CO) в синтез-газе КЧО как функции конверсии (%) и молярного отношения углеводородов, содержащих три углерода (C_3), к углероду (C_3/C) в исходных реагентах (на надписях на чертеже) при давлении 75 бар, молярном отношении кислорода к углероду (O_2/C) 0,55 и без CO_2 в исходных реагентах.

Фиг. 9 представляет собой график зависимости, показывающий молярное отношение монооксида углерода к водороду (H_2/CO) в синтез-газе КЧО как функции конверсии (%) и молярного отношения углеводородов, содержащих два углерода (C_2), к углероду (C_2/C) в исходных реагентах (на надписях на чертеже) при давлении 75 бар, молярном отношении кислорода к углероду (O_2/C) 0,55 и молярном соотношении CO_2/C 0,25.

Фиг. 10 представляет собой график зависимости молярного отношения монооксида углерода к водороду (H_2/CO) в синтез-газе КЧО от конверсии (%) и молярного отношения углеводородов, содержащих два углерода (C_2), к углероду (C_2/C) в исходных реагентах (на надписях на чертеже) при давлении 75 бар, молярном отношении кислорода к углероду (O_2/C) 0,55 и без CO_2 в исходных реагентах.

Фиг. 11 представляет собой график зависимости, показывающий молярное отношение монооксида углерода к водороду (H_2/CO) в синтез-газе КЧО как функции конверсии (%) и молярного отношения углеводородов, содержащих четыре атома углерода (C_4), к углероду (C_4/C) в исходных реагентах (на над-

писях на чертеже) при давлении 75 бар, молярном отношении кислорода к углероду (O_2/C) 0,55 и молярном отношении диоксида углерода к углероду (CO_2/C) 0,25.

Фиг. 12 представляет собой график зависимости, показывающий молярное отношение монооксида углерода к водороду (H_2/CO) в синтез-газе КЧО как функции конверсии (%) и молярного отношения углеводородов, содержащих четыре атома углерода (C_4), к углероду (C_4/C) в исходных реагентах (на надписях на чертеже) при давлении 75 бар, молярном соотношении кислорода к углероду (O_2/C) 0,55 и без CO_2 в исходных реагентах.

Как видно на фиг. 7-12, использование исходных реагентов 5, содержащих высшие углеводороды (например, C_2 , C_3 и/или C_4), позволяет снизить количество используемого CO_2 для достижения молярного отношения водорода к монооксиду углерода (H_2/CO) приблизительно 1 и дает возможность производить обедненный водородом синтез-газ, имеющий молярное отношение H_2/CO приблизительно 1, при более высокой конверсии углеводородов до синтез-газа.

Хотя были показаны и описаны различные варианты осуществления, их модификации могут быть выполнены специалистом в данной области без отклонения от сущности и идей изобретения. Описанные здесь варианты осуществления являются только иллюстративными и не предназначены для ограничения. Возможны многие вариации и модификации раскрытого в описании предмета изобретения, которые находятся в пределах объема изобретения. Если числовые интервалы или ограничения указаны явно, такие явные интервалы или ограничения следует понимать как включающие повторяющиеся интервалы или ограничения аналогичной величины, попадающие в явно указанные интервалы или ограничения (например, приблизительно от 1 до 10 включает 2, 3, 4 и т.д.; больше чем 0,10 включает 0,11, 0,12, 0,13 и т.д.). Например, всякий раз, когда раскрывается числовой интервал с нижним пределом, R_L , и верхним пределом, R_U , то конкретно раскрытым является любое число, попадающее в этот интервал. В частности, следующие числа в пределах интервала конкретно раскрыты: $R = R_L + k \times (R_U - R_L)$, где k представляет собой переменную в интервале от 1 до 100% с шагом 1%, т.е. k имеет значение 1, 2, 3, 4, 5, 50, 51, 52, 95, 96, 97, 98, 99 или 100%. Кроме того, также конкретно раскрыт любой числовой интервал, определяемый двумя числами R , как определено выше. Использование термина "необязательно" по отношению к любому элементу формулы изобретения предназначено для обозначения того, что элемент, о котором идет речь, не обязателен или, с другой стороны, этот элемент не требуется. Предполагается, что обе альтернативы входят в объем формулы изобретения. Использование более широких терминов, таких как "содержит", "включает", "имеет" и т.д., как следует понимать, поддерживает более узкие термины, такие как "состоящий из", "состоящий по существу из", "состоящий фактически из" и т.д.

Таким образом, объем защиты не ограничен описанием, изложенным выше, а ограничен только приведенной далее формулой изобретения, и этот объем включает все эквиваленты предмета формулы изобретения. Каждый пункт формулы включен в описание как вариант осуществления настоящего изобретения. Таким образом, формула изобретения является дополнительным описанием и дополнением к вариантам осуществления настоящего изобретения. Обсуждение ссылки не является признанием того, что она составляет предшествующий уровень техники для настоящего изобретения, особенно любой ссылки, которая может иметь дату публикации после даты приоритета этой заявки. Описания всех патентов, патентных заявок и публикаций, процитированных в данном документе, включены в настоящий документ посредством ссылки в той степени, в которой они предоставляют иллюстративные, процедурные или другие подробности, дополняющие изложенное в изобретении.

Дополнительное описание

Конкретные варианты осуществления, раскрытые выше, являются только иллюстративными, поскольку настоящее изобретение может быть модифицировано и реализовано на практике различными, но эквивалентными способами, очевидными для специалистов в данной области техники, пользующихся преимуществами изложенных в описании идей. Кроме того, не предполагается никаких ограничений в отношении деталей конструкции или назначения, показанных в документе, кроме тех, которые описаны в формуле изобретения ниже. Следовательно, очевидно, что конкретные иллюстративные варианты осуществления, раскрытые выше, могут быть изменены или модифицированы, и все такие изменения рассматриваются в пределах объема и сущности настоящего изобретения. Альтернативные варианты осуществления, которые являются результатом комбинирования, интеграции и/или исключения признаков варианта(ов) осуществления, также находятся в пределах объема раскрытия. Хотя составы и способы описаны в более широких терминах "имеющий", "содержащий", "находящийся" или "включающий" различные компоненты или стадии, составы и способы также могут "состоять по существу из" или "состоять из" различных компонентов и стадий. Использование термина "необязательно" по отношению к любому элементу формулы означает, что этот элемент является необходимым или, с другой стороны, этот элемент не требуется, причем обе альтернативы находятся в пределах объема формулы изобретения.

Раскрытые выше числа и интервалы могут отличаться на некоторую величину. Всякий раз, когда раскрывается числовой интервал с нижним пределом и верхним пределом, конкретно раскрываются любое число и любой включенный интервал, попадающий в этот интервал. В частности, каждый интервал значений (в виде "приблизительно от а до приблизительно b", или, что эквивалентно, "приблизительно от а до b", или, что эквивалентно, "приблизительно от а-b"), раскрытый в данном документе, как следует

понимать, указывает на каждое число и каждый интервал, входящий в более широкий интервал значений. Кроме того, термины в формуле изобретения имеют свое простое, обычное значение, если иное явно и четко не определено патентообладателем. Кроме того, термины в единственном числе, используемые в формуле изобретения, как определено в описании, означают один или несколько элементов, которые они вводят. Если есть какое-либо противоречие в использовании слова или термина в этом описании и в одном или нескольких патентах или других документах, следует принять определения, которые согласуются с этим описанием.

Раскрытые в изобретении варианты осуществления включают следующие варианты.

А: Способ производства обедненного водородом синтез-газа, включающий взаимодействие посредством реакции каталитического частичного окисления (КЧО) смеси реагентов КЧО в реакторе КЧО с получением обедненного водородом синтез-газа; где смесь реагентов КЧО включает углеводороды и кислород; где углеводороды содержат больше чем или приблизительно 3 мол.% C_{2+} алканов; где реактор КЧО содержит катализатор КЧО; где обедненный водородом синтез-газ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, воду и непрореагировавшие углеводороды и где обедненный водородом синтез-газ характеризуется молярным отношением водорода к монооксиду углерода (H_2/CO) приблизительно от 0,8 до 1,6.

В: Способ, включающий (а) взаимодействие посредством реакции каталитического частичного окисления (КЧО) смеси реагентов КЧО в реакторе КЧО с получением обедненного водородом синтез-газа, где смесь реагентов КЧО содержит углеводороды и кислород; где углеводороды содержат больше чем или приблизительно 3 мол.% C_{2+} алканов; где реактор КЧО содержит катализатор КЧО; где обедненный водородом синтез-газ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода (CO_2), воду и непрореагировавшие углеводороды и где обедненный водородом синтез-газ характеризуется молярным отношением водорода к монооксиду углерода (H_2/CO) приблизительно от 0,8 до 1,6; (b) необязательно введение CO_2 в реактор КЧО, где смесь реагентов КЧО характеризуется молярным отношением CO_2 к углероду (CO_2/C) в смеси реагентов КЧО больше чем или равным приблизительно 0,5:1, где молярное отношение CO_2/C означает общее количество молей CO_2 в смеси реагентов, поделенное на общее количество молей C в углеводородах в смеси реагентов; и (с) использование по меньшей мере части обедненного водородом синтез-газа в расположенном ниже по потоку процессе синтеза, где расположенный ниже по потоку процесс синтеза выбран из группы, включающей способ синтеза уксусной кислоты, способ синтеза диметилового эфира, оксосинтез алифатических альдегидов и/или спиртов и их комбинации.

С: Система химического синтеза, включающая (а) реактор каталитического частичного окисления (КЧО), содержащий катализатор КЧО и работающий для получения обедненного водородом синтез-газа из смеси реагентов КЧО, где смесь реагентов КЧО содержит углеводороды и кислород; где углеводороды содержат больше чем или приблизительно 3 мол.% C_{2+} алканов; где обедненный водородом синтез-газ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода (CO_2), воду и непрореагировавшие углеводороды и где обедненный водородом синтез-газ характеризуется молярным отношением водорода к монооксиду углерода (H_2/CO) приблизительно от 0,8 до 1,6; и (b) расположенную ниже по потоку установку синтеза, выполненную с возможностью получения химического продукта по меньшей мере из части обедненного водородом синтез-газа, причем расположенный ниже по потоку процесс синтеза выбран из группы, включающей способ синтеза уксусной кислоты, способ синтеза диметилового эфира, оксосинтез алифатических альдегидов и/или спиртов и их комбинации.

Каждый из вариантов осуществления А, В и С может иметь один или несколько приведенных ниже дополнительных элементов.

Элемент 1: где углеводороды включают метан, природный газ, сжиженный природный газ, сжиженный нефтяной газ (СПГ), попутный газ, устьевой газ, обогащенный газ, парафины, сланцевый газ, сланцевые жидкости, отходящий газ флюид-каталитического крекинга (ФКК), технологические газы нефтепереработки, отходящие газы нефтепереработки, дымовые газы, топливный газ из коллектора топливного газа или их комбинации.

Элемент 2: где углеводороды включают этан в количестве больше чем или равном приблизительно 4 мол.%.

Элемент 3: где углеводороды включают пропан в количестве больше чем или равном приблизительно 4 мол.%.

Элемент 4: где углеводороды содержат бутаны в количестве больше чем или равном приблизительно 3 мол.%.

Элемент 5: где конверсия углеводородов в реакторе КЧО больше, чем конверсия углеводородов в реакторе КЧО в аналогичном во всем остальном процессе, который производит обедненный водородом синтез-газ из углеводородов, содержащих меньше чем приблизительно 3 мол.% C_{2+} алканов.

Элемент 6: где смесь реагентов КЧО дополнительно содержит диоксид углерода (CO_2) и где смесь реагентов КЧО характеризуется молярным отношением CO_2 к углероду (CO_2/C) в смеси реагентов КЧО больше чем или равным приблизительно 0,5:1, где молярное отношение CO_2/C означает общее количество молей CO_2 в смеси реагентов, поделенное на общее количество молей углерода (C) в углеводородах в смеси реагентов.

Элемент 7: где количество CO_2 в смеси реагентов КЧО ниже, чем количество CO_2 в смеси реагентов КЧО в аналогичном во всем остальном процессе, который производит обедненный водородом синтез-газ из углеводородов, содержащих меньше чем приблизительно 3 мол.% C_{2+} алканов.

Элемент 8: где реактор КЧО характеризуется по меньшей мере одним рабочим параметром КЧО, выбранным из группы, состоящей из температуры реагентов КЧО приблизительно от 100 до 500°C; давления КЧО приблизительно от 20 до 80 бар (изб.); времени контакта КЧО приблизительно от 0,001 мс до 5 с; молярного отношения углерода к кислороду (C/O_2) в смеси реагентов КЧО приблизительно от 0,5:1 до 3:1, где молярное отношение C/O_2 означает общее количество молей углерода (С) углеводородов в смеси реагентов, поделенное на общее количество молей кислорода (O_2) в смеси реагентов; молярного отношения водяного пара к углероду ($\text{H}_2\text{O}/\text{C}$) в смеси реагентов КЧО меньше чем приблизительно 0,6:1, где молярное отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ означает общее количество молей воды (H_2O) в смеси реагентов, поделенное на общее количество молей углерода (С) в углеводородах в смеси реагентов; и их комбинаций.

Элемент 9: дополнительно 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 выходящий поток реактора КЧО характеризуется молярным отношением H_2/CO больше чем приблизительно 1,6; и (ii) подачу по меньшей мере части выходящего потока реактора КЧО в реактор обратной конверсии водяного газа (r-WGS) с получением обедненного водородом синтез-газа, в котором часть водорода выходящего потока реактора КЧО реагирует с диоксидом углерода посредством реакции r-WGS с образованием воды и монооксида углерода.

Элемент 10: дополнительно включающий введение дополнительного диоксида углерода в реактор r-WGS.

Элемент 11: дополнительно включающий (a) извлечение выходящего потока реактора r-WGS из реактора r-WGS, где выходящий поток реактора r-WGS содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, воду и непрореагировавшие углеводороды; и (b) удаление по меньшей мере части воды из выходящего потока реактора r-WGS с получением обедненного водородом синтез-газа, где количество воды в выходящем потоке реактора r-WGS больше, чем количество воды в обедненном водородом синтез-газе.

Элемент 12: дополнительно включающий (1) контактирование части выходящего потока реактора КЧО по меньшей мере с частью выходящего потока реактора r-WGS с получением объединенного выходящего потока и (2) удаление по меньшей мере части воды из объединенного выходящего потока с получением обедненного водородом синтез-газа, где количество воды в объединенном выходящем потоке больше, чем количество воды в обедненном водородом синтез-газе.

Элемент 13: исключение стадии введения по меньшей мере части выходящего потока реактора КЧО и/или по меньшей мере части обедненного водородом синтез-газа в узел извлечения водорода, чтобы уменьшить количество водорода в выходящем потоке реактора КЧО и/или обедненном водородом синтез-газе соответственно.

Элемент 14: где часть диоксида углерода в реакторе КЧО подвергается реакции обратной конверсии водяного газа (r-WGS), тем самым уменьшая количество водорода в обедненном водородом синтез-газе.

Элемент 15: дополнительно включающий использование по меньшей мере части обедненного водородом синтез-газа в расположенном ниже по потоку процессе синтеза.

Элемент 16: где расположенный ниже по потоку процесс синтеза выбран из группы, включающей способ синтеза уксусной кислоты, способ синтеза диметилового эфира, оксосинтез алифатических альдегидов и/или спиртов и их комбинации.

Элемент 17: где (i) конверсия углеводородов в реакторе КЧО больше, чем конверсия углеводородов в реакторе КЧО в аналогичном во всем остальном процессе, который производит обедненный водородом синтез-газ из углеводородов, содержащих меньше чем приблизительно 3 мол.% C_{2+} алканов; и/или (ii) количество CO_2 в смеси реагентов КЧО ниже, чем количество CO_2 в смеси реагентов КЧО в другом аналогичном во всем остальном процессе, который производит обедненный водородом синтез-газ из углеводородов, содержащих меньше чем приблизительно 3 мол.% C_{2+} алканов.

Элемент 18: где реактор КЧО характеризуется по меньшей мере одним рабочим параметром КЧО, выбранным из группы, состоящей из температуры смеси реагентов КЧО приблизительно от 100 до 500°C; давления КЧО приблизительно от 25 до 80 бар (изб.); времени контакта КЧО приблизительно от 0,001 мс до 5 с; молярного отношения углерода к кислороду (C/O_2) в смеси реагентов КЧО приблизительно от 0,5:1 до 2:1, где молярное отношение C/O_2 означает общее количество молей углерода (С) в углеводородах в смеси реагентов, поделенное на общее количество молей кислорода (O_2) в смеси реагентов; молярного отношения водяного пара к углероду ($\text{H}_2\text{O}/\text{C}$) в смеси реагентов КЧО меньше чем приблизительно 0,25:1, где молярное отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ означает общее количество молей воды (H_2O) в смеси реагентов, поделенное на общее количество молей углерода (С) в углеводородах в смеси реагентов; и их комбинации.

Элемент 19: (i) не включающий устройство для изменения молярного отношения H_2/CO в обедненном водородом синтез-газе между реактором КЧО и расположенной ниже по потоку установкой синтеза;

(ii) содержащий устройство обратной конверсии водяного газа в качестве единственного устройства для изменения молярного отношения H_2/CO в обедненном водородом синтез-газе перед расположенной ниже по потоку установкой синтеза или (iii) не включающий устройство, выполненное с возможностью удаления потока водорода из обедненного водородом синтез-газа между реактором КЧО и расположенной ниже по потоку установкой синтеза.

Хотя представлены и описаны предпочтительные варианты осуществления изобретения, их модификации могут быть выполнены специалистом в данной области без отклонения от идей этого изобретения. Описанные в изобретении варианты осуществления являются только типичными и не предназначены для ограничения. Возможны многие изменения и модификации раскрытого изобретения, которые находятся в пределах объема изобретения.

Многочисленные другие модификации, эквиваленты и альтернативы станут очевидными для специалистов в данной области техники, как только приведенное выше описание будет полностью оценено. Подразумевается, что приведенную ниже формулу изобретения следует интерпретировать как охватывающую все такие модификации, эквиваленты и альтернативы, где это применимо. Соответственно, объем защиты не ограничен приведенным выше описанием, а ограничен только приведенной ниже формулой изобретения, которая включает все эквиваленты предмета 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, включено в документ посредством ссылки.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ производства обедненного водородом синтез-газа, включающий взаимодействие посредством реакции каталитического частичного окисления (КЧО) смеси реагентов КЧО в реакторе КЧО с получением обедненного водородом синтез-газа,

где смесь реагентов КЧО содержит углеводороды и кислород; где углеводороды содержат больше чем или приблизительно 3 мол.% C_{2+} алканов; где реактор КЧО содержит катализатор КЧО; где обедненный водородом синтез-газ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, воду и непрореагировавшие углеводороды и где обедненный водородом синтез-газ характеризуется молярным отношением водорода к монооксиду углерода (H_2/CO) приблизительно от 0,8 до 1,6;

в котором смесь реагентов КЧО дополнительно содержит диоксид углерода (CO_2); и

где смесь реагентов КЧО характеризуется молярным отношением CO_2 к углероду (CO_2/C) в смеси реагентов КЧО больше чем или равным приблизительно 0,5:1, где молярное отношение CO_2/C означает общее количество молей CO_2 в смеси реагентов, поделенное на общее количество молей углерода (C) в углеводородах в смеси реагентов.

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

3. Способ по любому из пп. 1 и 2, в котором углеводороды содержат этан в количестве больше чем или равном приблизительно 4 мол.%; в котором углеводороды содержат пропан в количестве больше чем или равном приблизительно 4 мол.%; в котором углеводороды содержат бутаны в количестве больше чем или равном приблизительно 3 мол.%; или их комбинацию.

4. Способ по любому из пп. 1-3, в котором реактор КЧО характеризуется по меньшей мере одним рабочим параметром КЧО, выбранным из группы, состоящей из температуры реагента КЧО приблизительно от 100 до 500°C; давления КЧО приблизительно от 20 до 80 бар (изб.); времени контакта КЧО приблизительно от 0,001 мс до 5 с; молярного отношения углерода к кислороду (C/O_2) в смеси реагентов КЧО приблизительно от 0,5:1 до 3:1, где молярное отношение C/O_2 означает общее количество молей углерода (C) в углеводородах в смеси реагентов, поделенное на общее количество молей кислорода (O_2) в смеси реагентов; молярного отношения водяного пара к углероду (H_2O/C) в смеси реагентов КЧО меньше чем приблизительно 0,6:1, где молярное отношение H_2O/C означает общее количество молей воды (H_2O) в смеси реагентов, поделенное на общее количество молей углерода (C) в углеводородах в смеси реагентов; и их комбинаций.

5. Способ по любому из пп. 1-4, дополнительно включающий:

(i) извлечение выходящего потока реактора КЧО из реактора КЧО, где выходящий поток реактора КЧО включает водород, монооксид углерода, диоксид углерода, воду и непрореагировавшие углеводороды и где выходящий поток реактора КЧО характеризуется молярным отношением H_2/CO больше чем приблизительно 1,6; и

(ii) подачу по меньшей мере части выходящего потока реактора КЧО в реактор обратной конверсии водяного газа (r-WGS) с получением обедненного водородом синтез-газа, в котором часть водорода вы-

ходящего потока из реактора КЧО реагирует с диоксидом углерода посредством реакции г-WGS с образованием воды и монооксида углерода.

6. Способ по п.5, также включающий введение дополнительного диоксида углерода в реактор г-WGS.

7. Способ по п.6, также включающий:

(а) извлечение выходящего потока реактора г-WGS из реактора г-WGS, где выходящий поток реактора г-WGS содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, воду и непрореагировавшие углеводороды; и

(б) удаление по меньшей мере части воды из выходящего потока реактора г-WGS с получением обедненного водородом синтез-газа, где количество воды в выходящем потоке реактора г-WGS больше, чем количество воды в обедненном водородом синтез-газе.

8. Способ по п.7, также включающий:

(1) контактирование части выходящего потока реактора КЧО по меньшей мере с частью выходящего потока реактора г-WGS с получением объединенного выходящего потока;

(2) удаление по меньшей мере части воды из объединенного выходящего потока с получением обедненного водородом синтез-газа, где количество воды в объединенном выходящем потоке больше, чем количество воды в обедненном водородом синтез-газе.

9. Способ по п.8, исключая стадию введения по меньшей мере части выходящего потока реактора КЧО и/или по меньшей мере части обедненного водородом синтез-газа в узел извлечения водорода для уменьшения количества водорода в выходящем потоке реактора КЧО и/или обедненным водородом синтез-газе соответственно.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором часть диоксида углерода в реакторе КЧО подвергается реакции обратной конверсии водяного газа (г-WGS), тем самым уменьшая количество водорода в обедненном водородом синтез-газе.

11. Способ по любому из пп.1-10, также включающий использование по меньшей мере части обедненного водородом синтез-газа в расположенном ниже по потоку процессе синтеза.

12. Способ по п.11, в котором расположенный ниже по потоку процесс синтеза выбран из группы, включающей способ синтеза уксусной кислоты, способ синтеза диметилового эфира, оксосинтез алифатических альдегидов и/или спиртов и их комбинации.

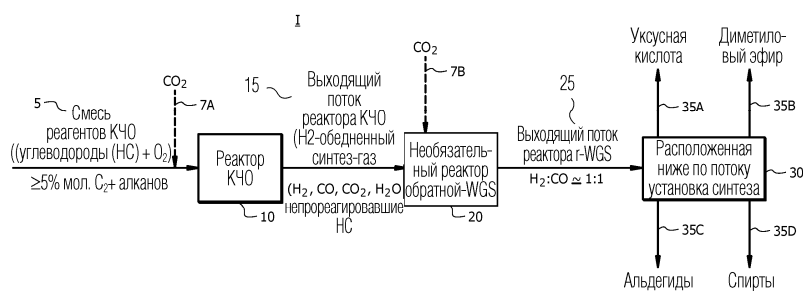
13. Способ синтеза продукта, выбранного из группы, состоящей из уксусной кислоты, диметилового эфира, алифатических альдегидов и/или спиртов и их комбинации, включающий:

(а) взаимодействие посредством реакции каталитического частичного окисления (КЧО) смеси реагентов КЧО в реакторе КЧО с получением обедненного водородом синтез-газа, где смесь реагентов КЧО включает углеводороды и кислород; где углеводороды содержат больше чем или приблизительно 3 мол.% C_{2+} алканов; где реактор КЧО содержит катализатор КЧО; где обедненный водородом синтез-газ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода (CO_2), воду и непрореагировавшие углеводороды и где обедненный водородом синтез-газ характеризуется молярным отношением водорода к монооксиду углерода (H_2/CO) приблизительно от 0,8 до 1,6;

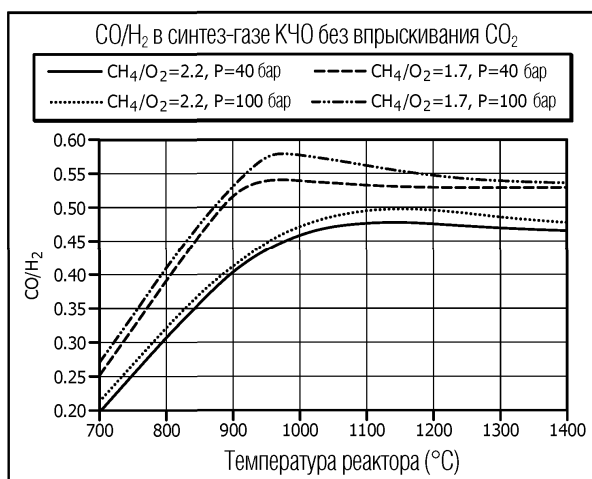
(б) введение CO_2 в реактор КЧО, где смесь реагентов КЧО характеризуется молярным отношением CO_2 к углероду (CO_2/C) в смеси реагентов КЧО больше чем или равным приблизительно 0,5:1, где молярное отношение CO_2/C означает общее количество молей CO_2 в смеси реагентов, поделенное на общее количество молей углерода (C) в углеводородах в смеси реагентов; и

(с) использование по меньшей мере части обедненного водородом синтез-газа в расположенном ниже по потоку процессе синтеза, где расположенный ниже по потоку процесс синтеза выбран из группы, включающей способ синтеза уксусной кислоты, способ синтеза диметилового эфира, оксосинтез алифатических альдегидов и/или спиртов и их комбинации.

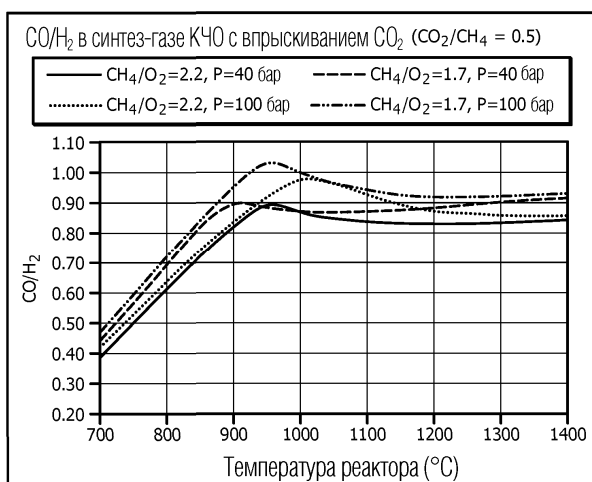
14. Способ по п.13, в котором реактор КЧО характеризуется по меньшей мере одним рабочим параметром КЧО, выбранным из группы, состоящей из температуры смеси реагентов КЧО приблизительно от 100 до 500°C; давления КЧО приблизительно от 25 до 80 бар (изб.); времени контакта КЧО приблизительно от 0,001 мс до 5 с; молярного отношения углерода к кислороду (C/O_2) в смеси реагентов КЧО приблизительно от 0,5:1 до 2:1, где молярное отношение C/O_2 означает общее количество молей углерода (C) в углеводородах в смеси реагентов, поделенное на общее количество молей кислорода (O_2) в смеси реагентов; молярного отношения водяного пара к углероду (P/C) в смеси реагентов КЧО меньше чем приблизительно 0,25:1, где молярное отношение P/C означает общее количество молей воды (H_2O) в смеси реагентов, поделенное на общее количество молей углерода (C) в углеводородах в смеси реагентов; и их комбинаций.



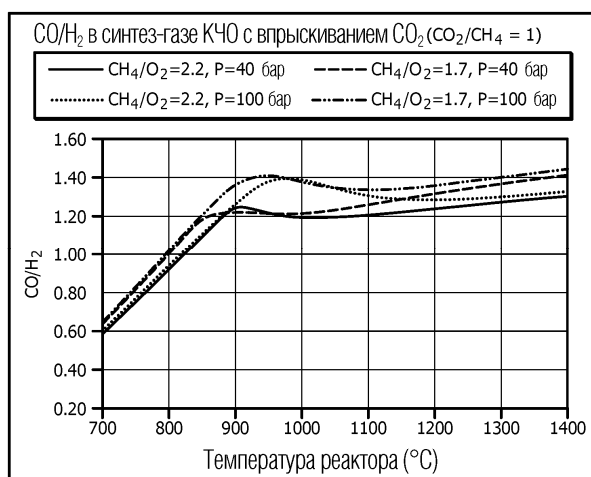
Фиг. 1



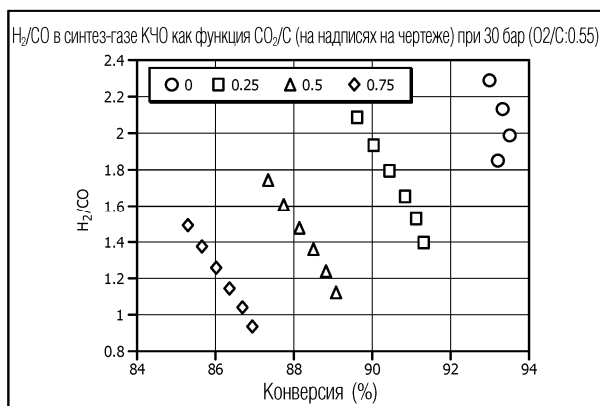
Фиг. 2



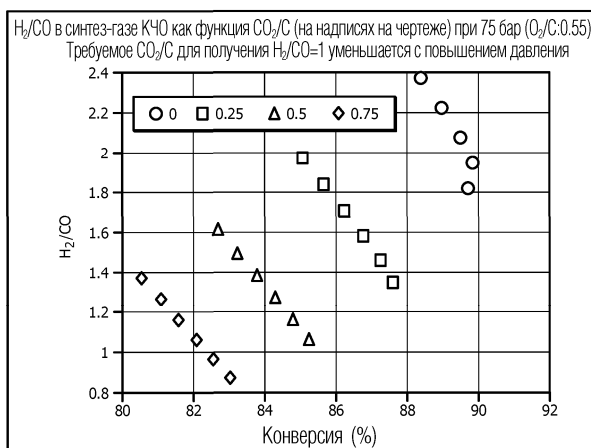
Фиг. 3



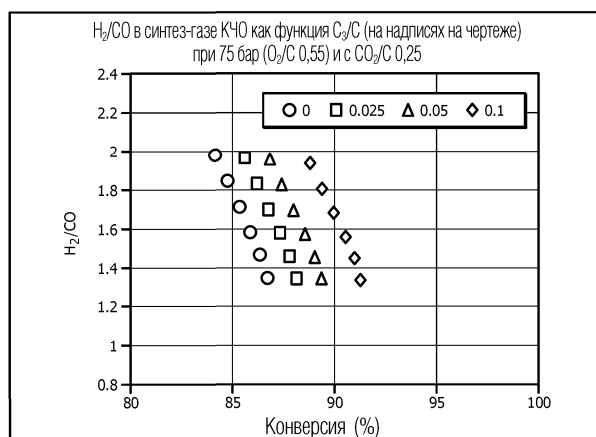
Фиг. 4



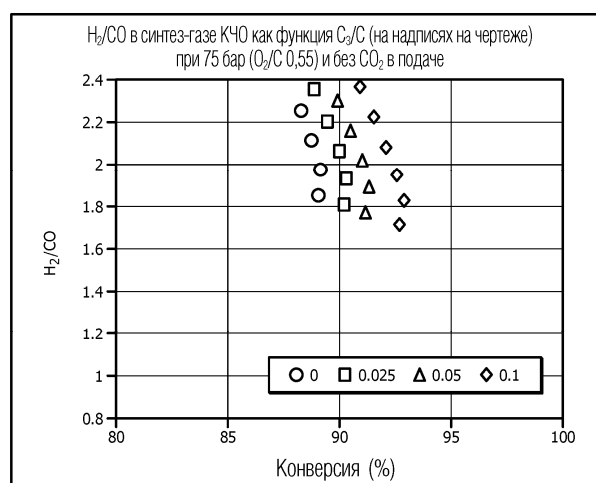
Фиг. 5



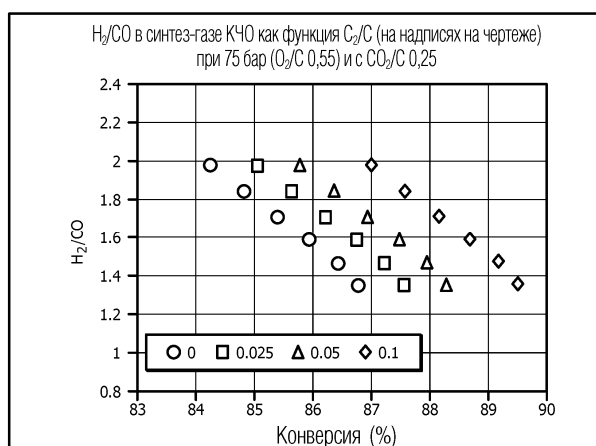
Фиг. 6



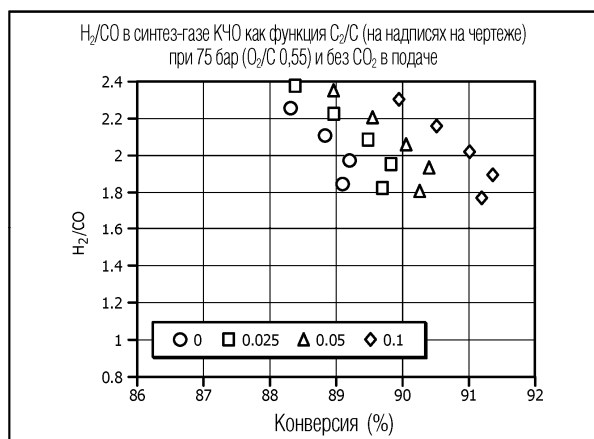
Фиг. 7



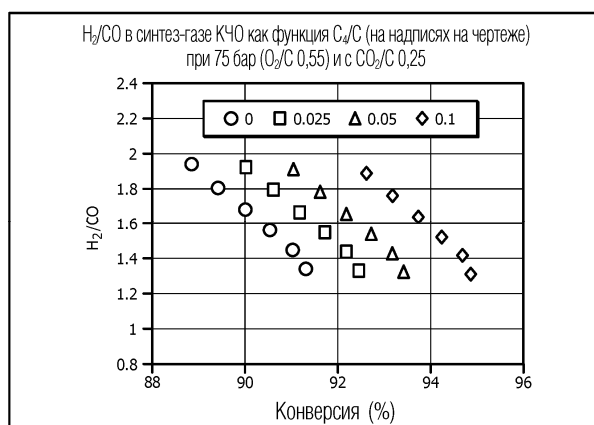
Фиг. 8



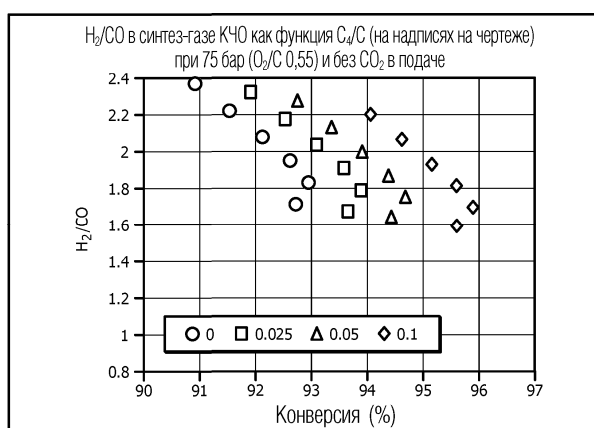
Фиг. 9



Фиг. 10



Фиг. 11



Фиг. 12



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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