

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042919**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.04.05

(21) Номер заявки
202191965

(22) Дата подачи заявки
2020.01.02

(51) Int. Cl. **C01B 3/38** (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)
C10K 3/02 (2006.01)

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОБЕДНЕННОГО ВОДОРОДОМ СИНТЕЗ-ГАЗА ДЛЯ
СИНТЕЗА УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И СИНТЕЗА ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА**

(31) **62/797,591**

(32) **2019.01.28**

(33) **US**

(43) **2021.11.01**

(86) **PCT/IB2020/050012**

(87) **WO 2020/157585 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-B1-6521783**
US-A1-2004013605
US-A1-2006128818
EP-A1-0984826
WO-A1-2018234971
US-A-5286900

(57) Способ получения уксусной кислоты, включающий в себя: (а) взаимодействие посредством реакции частичного каталитического окисления (CPO) смеси реагентов CPO в реакторе CPO для получения обедненного водородом синтез-газа; где смесь реагентов CPO содержит углеводороды, кислород и необязательно диоксид углерода и/или водяной пар; где углеводороды содержат не меньше чем приблизительно 3 мол.% C₂₊ алканов; где реактор CPO содержит катализатор CPO; где обедненный водородом синтез-газ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода и непрореагировавшие углеводороды; и где обедненный водородом синтез-газ отличается молярным отношением водорода к монооксиду углерода (H₂/CO), равным от приблизительно 0,7 до приблизительно 1,3; (b) подачу, по меньшей мере, части обедненного водородом синтез-газа и диметилового эфира (DME) в установку карбонилирования DME для получения метилацетата и обогащенного водородом синтез-газа; где обогащенный водородом синтез-газ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, и непрореагировавшие углеводороды, и где обогащенный водородом синтез-газ отличается молярным отношением H₂/CO, равным от приблизительно 1,4 до приблизительно 2,2; и (с) подачу, по меньшей мере, части метилацетата и воды в зону реакции гидролиза метилацетата для получения уксусной кислоты и потока метанола.

B1**042919****042919****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

Раскрытие настоящего изобретения относится к системам и способам для получения уксусной кислоты и диметилового эфира (DME); более конкретно, раскрытие настоящего изобретения относится к системам и способам для получения уксусной кислоты и DME из обедненного водородом синтез-газа, где обедненный водородом синтез-газ получают посредством частичного каталитического окисления (CPO); еще более конкретно, раскрытие настоящего изобретения относится к системам и способам для получения уксусной кислоты и DME посредством реакции CPO смеси реагентов CPO, содержащей углеводороды и кислород, где углеводороды содержат не менее приблизительно 3 мольных процентов (мол.%) высших углеводородов (например, алканов, содержащих 2 или более атомов углерода, C_{2+}).

Предшествующий уровень техники настоящего изобретения Газ для синтеза (синтез-газ) представляет собой смесь, содержащую монооксид углерода (CO) и водород (H_2), а также малые количества диоксида углерода (CO_2), воды (H_2O) и непрореагировавшего метана (CH_4). Синтез-газ общепринято применяют в качестве промежуточной смеси в разнообразных процессах синтеза, включая, без ограничения, синтез диметилового эфира (DME), спиртов, таких как метанол, этанол, оксоспирты (например, н-бутанол и так далее), этиленгликоля, альдегидов и тому подобное. Синтез-газ традиционно получают посредством парового риформинга природного газа (парового риформинга метана или SMR), хотя для получения синтез-газа могут применяться другие источники углеводородов, такие как газы из объектов между установками, сырая нефть, тяжелые углеводороды, уголь, биомасса и так далее. SMR представляет собой эндотермический процесс, и чтобы запустить реакцию требуется значительное потребление энергии. Общепринятые эндотермические технологии, такие как SMR, позволяют получить синтез-газ с содержанием H_2 больше, чем требуется для разнообразных последующих химических синтезов. В процессе автотермического риформинга (ATR) часть природного газа сжигают в качестве топлива, чтобы запустить конверсию природного газа в синтез-газ, приводящую в результате к относительно низким концентрациям водорода и высоким концентрациям CO_2 . В традиционной технологии комбинированного риформинга (CR) SMR сочетают с автотермическим риформингом (ATR) для снижения количества H_2 , присутствующего в синтез-газе. ATR позволяет получить синтез-газ с более низким содержанием водорода. Синтез-газ в технологии CR обычно имеет более высокое содержание H_2 , чем необходимо для множества последующих процессов синтеза. Кроме того, SMR является в высокой степени эндотермическим процессом, и эндотермичность технологии SMR требует сжигания топлива для запуска синтеза синтез-газа. Следовательно, технология SMR снижает эффективность энергопотребления последующего процесса химического синтеза.

Синтез-газ также может быть получен (непромышленно) посредством частичного каталитического окисления (CPO или CPOx) природного газа. В процессах CPO используют частичное окисление углеводородных видов исходного сырья в синтез-газ, содержащий CO и H_2 . Процесс CPO является экзотермическим, таким образом, исключается необходимость внешнего подвода тепла. В общепринятых процессах частичного окисления не получают обедненный H_2 синтез-газ, подходящий для использования в последующих синтезах, где требуются молярные отношения водорода к монооксиду углерода меньше, чем приблизительно 1,6. Таким образом, существует насущная потребность в разработке систем и способов получения уксусной кислоты и DME из обедненного H_2 синтез-газа, полученного посредством CPO.

Краткое описание чертежей

Далее для подробного описания предпочтительных вариантов осуществления раскрытых способов будет сделана ссылка на сопроводительные чертежи, на которых:

на фиг. 1 представлено схематическое изображение системы I для получения уксусной кислоты из обедненного водородом синтез-газа, полученного посредством частичного каталитического окисления (CPO или CPOx), согласно вариантам осуществления раскрытия настоящего изобретения;

на фиг. 2 представлено схематическое изображение системы II для получения DME из обедненного водородом синтез-газа, полученного посредством CPO, согласно вариантам осуществления раскрытия настоящего изобретения;

на фиг. 3 представлен график, демонстрирующий молярное отношение монооксида углерода к водороду (CO/H_2) в синтез-газе в результате CPO в качестве функции температуры реактора без ввода CO_2 в подаваемую смесь реагентов;

на фиг. 4 представлен график, демонстрирующий молярное отношение CO/H_2 в синтез-газе в результате CPO в качестве функции температуры реактора с вводом CO_2 в подаваемую смесь реагентов, имеющую молярное отношение диоксида углерода к метану (CO_2/CH_4), равное 0,5;

на фиг. 5 представлен график, демонстрирующий молярное отношение CO/H_2 в синтез-газе в результате CPO в качестве функции температуры реактора с вводом CO_2 в подаваемую смесь реагентов, имеющую молярное отношение диоксида углерода к метану (CO_2/CH_4), равное 1;

на фиг. 6 представлен график, демонстрирующий молярное отношение CO_2/CO в синтез-газе в результате CPO в качестве функции температуры реактора без ввода CO_2 в подаваемые смеси реагентов, имеющих молярное отношение CH_4/O_2 , равное 2,2, 1,7 и значения давления, равные 40, 100 бар;

на фиг. 7 представлен график, демонстрирующий молярное отношение CO_2/CO в синтез-газе в результате CPO в качестве функции температуры реактора с вводом CO_2 в подаваемую смесь реагентов, имеющую молярное отношение диоксида углерода к метану (CO_2/CH_4), равное 0,5;

на фиг. 8 представлен график, демонстрирующий молярное отношение монооксида углерода к водороду (H_2/CO) в синтез-газе в результате СРО в качестве функции конверсии (%) и молярного отношения диоксида углерода к углероду (CO_2/C) в подаваемой смеси реагентов (в условных обозначениях) при давлении, равном 30 бар и молярном отношении кислорода к углероду (O_2/C), равном 0,55;

на фиг. 9 представлен график, демонстрирующий молярное отношение монооксида углерода к водороду (H_2/CO) в синтез-газе в результате СРО в качестве функции конверсии (%) и молярного отношения диоксида углерода к углероду (CO_2/C) в подаваемой смеси реагентов (в условных обозначениях) при давлении, равном 75 бар и молярном отношении кислорода к углероду (O_2/C), равном 0,55;

на фиг. 10 представлен график, демонстрирующий молярное отношение монооксида углерода к водороду (H_2/CO) в синтез-газе в результате СРО в качестве функции конверсии (%) и молярного отношения углеводородов, имеющих три атома углерода (C_3), к углероду (C_3/C) в подаваемой смеси реагентов (в условных обозначениях) при давлении, равном 75 бар, молярном отношении кислорода к углероду (O_2/C), равном 0,55, и молярном отношении диоксида углерода к углероду (CO_2/C), равном 0,25;

на фиг. 11 представлен график, демонстрирующий молярное отношение монооксида углерода к водороду (H_2/CO) в синтез-газе в результате СРО в качестве функции конверсии (%) и молярного отношения углеводородов, имеющих три атома углерода (C_3), к углероду (C_3/C) в подаваемой смеси реагентов (в условных обозначениях) при давлении, равном 75 бар, молярном отношении кислорода к углероду (O_2/C), равном 0,55 и без CO_2 в подаваемой смеси реагентов;

на фиг. 12 представлен график, демонстрирующий молярное отношение монооксида углерода к водороду (H_2/CO) в синтез-газе в результате СРО в качестве функции конверсии (%) и молярного отношения углеводородов, имеющих два атома углерода (C_2), к углероду (C_2/C) в подаваемой смеси реагентов (в условных обозначениях) при давлении, равном 75 бар, молярном отношении кислорода к углероду (O_2/C), равном 0,55, и молярном отношении диоксида углерода к углероду (CO_2/C), равном 0,25;

на фиг. 13 представлен график, демонстрирующий молярное отношение монооксида углерода к водороду (H_2/CO) в синтез-газе в результате СРО в качестве функции конверсии (%) и молярного отношения углеводородов, имеющих два атома углерода (C_2), к углероду (C_2/C) в подаваемой смеси реагентов (в условных обозначениях) при давлении, равном 75 бар, молярном отношении O_2/C , равном 0,55 и без CO_2 в подаваемой смеси реагентов;

на фиг. 14 представлен график, демонстрирующий молярное отношение монооксида углерода к водороду (H_2/CO) в синтез-газе в результате СРО в качестве функции конверсии (%) и молярного отношения углеводородов, имеющих четыре атома углерода (C_4), к углероду (C_4/C) в подаваемой смеси реагентов (в условных обозначениях) при давлении, равном 75 бар, молярном отношении кислорода к углероду (O_2/C), равном 0,55, и молярном отношении диоксида углерода к углероду (CO_2/C), равном 0,25; и

на фиг. 15 представлен график, демонстрирующий молярное отношение монооксида углерода к водороду (H_2/CO) в синтез-газе в результате СРО в качестве функции конверсии (%) и молярного отношения углеводородов, имеющих четыре атома углерода (C_4), к углероду (C_4/C) в подаваемой смеси реагентов (в условных обозначениях) при давлении, равном 75 бар, молярном отношении O_2/C , равном 0,55 и без CO_2 в подаваемой смеси реагентов.

Подробное описание настоящего изобретения

Требуется, чтобы подаваемое сырье, содержащее синтез-газ, для разнообразных процессов химического синтеза, содержало обедненный H_2 синтез-газ, имеющий молярное отношение H_2 к монооксиду углерода (H_2/CO), равное приблизительно 1:1. Когда синтез-газ получают в результате общепринятых процессов, которые обеспечивают синтез-газ, имеющий более высокое молярное отношение (например, приблизительно 2:1), синтез-газ должен быть предварительно нагрет, например, посредством установки для удаления H_2 (например, установки короткоциклового адсорбции PSA), для снижения молярного отношения H_2/CO в синтез-газе. Общепринятые процессы частичного окисления (POx) не обеспечивают синтез-газ, имеющий молярное отношение H_2/CO , равное приблизительно 1:1. Использование промежуточной стадии удаления H_2 (например, PSA) увеличивает требования к энергозатратам и капитальным затратам.

В рамках настоящего изобретения обедненный водородом синтез-газ (например, синтез-газ, имеющий молярное отношение H_2/CO в интервале от приблизительно 0,8 до приблизительно 1,6) может быть получен посредством процесса частичного каталитического окисления (СРО). Посредством вариантов осуществления системы и способа, раскрытых в настоящем документе, процесс СРО может быть адаптирован для обеспечения обедненного водородом синтез-газа, имеющего желательный состав (например, сниженное молярное отношение H_2/CO в сравнении с таким отношением для синтез-газа, полученного посредством общепринятого процесса POx). Соответственно, раскрытые в настоящем документе системы и способы могут позволить уменьшить размер или исключить устройство для удаления водорода, таким образом, уменьшая число отдельных операций, и, таким образом, могут, в вариантах осуществления также позволить снизить требования к энергии для процесса.

В вариантах осуществления СРО применяют для получения обедненного водородом синтез-газа посредством использования подаваемой смеси реагентов для СРО, которая содержит высшие углеводороды и/или диоксид углерода (CO_2). Применение подаваемых смесей реагентов, содержащих высшие углево-

дороды, делает возможным снижение количества CO_2 , требуемого для достижения молярного отношения H_2/CO , равного приблизительно 1, и в то же время позволяет получать обедненный водородом синтез-газ, имеющий молярное отношение H_2/CO , равное приблизительно 1 при более высокой конверсии углеводорода в синтез-газ.

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

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

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

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

В рамках настоящего изобретения термины "ингибирующий" или "снижающий" или "препятствующий" или "исключающий" или любая вариация этих терминов, включают любое измеряемое снижение или полное ингибирование для достижения желательного результата. В рамках настоящего изобретения термин "эффективный" означает адекватное действие для достижения желательного, ожидаемого или назначенного результата. В рамках настоящего изобретения термины "содержащий" (и любая форма содержания, такая как "включает в себя" и "содержит"), "имеющий" (и любая форма обладания, такая как "имеют" и "имеют"), "включающий" (и любая форма включения, такая как "включают" и "включает") или "содержащий" (и любая форма содержания, такая как "содержат" и "содержит") являются включительными или незакрытыми и не исключают дополнительных, неперечисленных элементов или стадий способа.

Если не определено иным образом, технические и научные термины, используемые в настоящем документе, имеют такое же значение, которое обычно является понятным для специалиста в данной области техники. Соединения в настоящем документе описаны с использованием стандартной номенклатуры. Например, любое положение, не замещенное какой-либо указанной группой, понимают, как имеющее валентность, заполненную указанной связью, или атомом водорода. Тире ("—"), которое не находится между двумя буквами или символами, используют для указания места присоединения для заместителя. Например, $-\text{CHO}$ присоединена через углерод карбонильной группы. В рамках настоящего изобретения термины " C_x углеводороды" и " C_xS " являются взаимозаменяемыми и относятся к любому углеводороду, имеющему число x атомов углерода (C). Например, термины " C_4 углеводороды" и " C_4S " оба относятся к любым углеводородам, имеющим точно 4 атома углерода, таким как н-бутан, изобутан, циклобутан, 1-бутен, 2-бутен, изобутилен, бутadiен и тому подобное или их комбинации. В рамках настоящего изобретения термин " C_{x+} углеводороды" относится к любому углеводороду, имеющему не менее x атомов углерода (C). Например, термин " C_{2+} углеводороды" относится к любым углеводородам, имеющим 2 или более атомов углерода, таким как этан, этилен, C_3S , C_4S , C_5S и так далее.

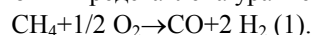
Со ссылкой на фиг. 1 раскрыта система I химического производства. Система I химического производства, обычно содержит реактор 10 частичного каталитического окисления (CPO или CPOx) и устройство для последующего синтеза, включая устройство для синтеза уксусной кислоты (фиг. 1) или устройство для синтеза DME (фиг. 2). Специалисту в данной области техники с помощью настоящего раскрытия будет понятно, что компоненты системы для получения метанола, показанные на фиг. 1 и 2, могут

сообщаться с возможностью прохождения текучей среды друг с другом (как представлено посредством соединительных линий, указывающих направление потока текучей среды) через любые подходящие контуры (например, трубы, потоки и так далее).

В вариантах осуществления способ получения DME или уксусной кислоты, раскрытой в настоящем документе, может включать в себя стадию взаимодействия посредством реакции частичного каталитического окисления (CPO), смеси 5 реагентов CPO в реакторе 10 CPO для получения обедненного водородом синтез-газа 15; где смесь 5 реагентов CPO содержит углеводороды и кислород (O_2) и необязательно диоксид углерода (CO_2); где углеводороды содержат не менее приблизительно 3 мол.% C_{2+} алканов; где реактор 10 CPO содержит катализатор CPO; где обедненный водородом синтез-газ 15 содержит водород, монооксид углерода (CO), CO_2 , и непрореагировавшие углеводороды;

и где обедненный водородом синтез-газ 15 отличается молярным отношением водорода к монооксиду углерода (H_2/CO), равным от приблизительно 0,8 до приблизительно 1,6.

Обычно реакция CPO основана на частичном сгорании топлива, такого как разнообразные углеводороды, и, в случае метана, CPO может быть представлена уравнением (1),



Без ограничения теорией авторы отмечают, что, наряду с реакцией CPO, представленной уравнением (1), могут происходить побочные реакции (1); и такие побочные реакции могут приводить к получению CO_2 и воды (H_2O), например, посредством сгорания углеводородов, которое является экзотермической реакцией. Специалисту в данной области техники с помощью настоящего раскрытия будет понятно, и без ограничения теорией авторы отмечают, что реакция CPO, представленная уравнением (1), может приводить к получению синтез-газа с молярным отношением H_2/CO , имеющим теоретический стехиометрический предел, равный 2,0. Без ограничения теорией авторы отмечают, что, теоретический стехиометрический предел, равный 2,0 для молярного отношения H_2/CO означает, что реакция CPO, представленная уравнением (1), приводит к получению 2 молей H_2 для каждого 1 моля CO , т.е. молярное отношение H_2/CO равно $(2 \text{ моля } H_2 / 1 \text{ моль } CO) = 2$. Специалисту в данной области техники с помощью настоящего раскрытия будет понятно, что теоретический стехиометрический предел, равный 2,0 для молярного отношения H_2/CO в реакции CPO, практически не может быть достигнут, поскольку реагенты (например, углеводороды, O_2), а также продукты (например, H_2 , CO) участвуют в побочных реакциях при условиях, используемых для реакции CPO. Специалисту в данной области техники с помощью настоящего раскрытия будет понятно, и без ограничения теорией авторы отмечают, что, в присутствии O_2 , CO и H_2 могут окисляться до CO_2 и H_2O , соответственно. Относительные количества (например, состав) CO , H_2 , CO_2 и H_2O могут быть дополнительно изменены посредством смещения равновесия реакции конверсии водяного газа (WGS), которая будет обсуждаться более подробно ниже в настоящем документе. Побочные реакции, которые могут происходить в реакторе 10 CPO, могут иметь непосредственное воздействие на состав обедненного водородом синтез-газа 15 который, в рамках настоящего изобретения содержит обедненный водородом синтез-газ. В отсутствие любой побочной реакции (теоретически), реакция CPO, представленная уравнением (1), приводит в результате к синтез-газу с молярным отношением H_2/CO , равным 2,0. Однако, наличие побочных реакций может (практически) снижать H_2 (и увеличивать CO_2), приводя таким образом к получению синтез-газа со сниженным молярным отношением H_2/CO .

Кроме того, без ограничения теорией авторы отмечают, что, реакция CPO, представленная уравнением (1), представляет собой экзотермическую гетерогенную каталитическую реакцию (т.е. умеренно экзотермическую реакцию), и она проводится в отдельной реакторной установке, такой как реактор 10 CPO (в отличие от более одной реакторной установки, как в случае общепринятых процессов получения синтез-газа, таких как комбинации парового риформинга метана (SMR) - автотермического риформинга (ATR)). В то время как возможно проводить частичное окисление углеводородов как гомогенную реакцию, в отсутствие катализатора, процесс гомогенного частичного окисления углеводородов сопряжен с избыточными температурами, длительным временем контакта, а также избыточным коксообразованием, которые значительно снижают управляемость реакции частичного окисления, и могут не приводить к получению синтез-газа требуемого качества в отдельной реакторной установке. Кроме того, без ограничения теорией авторы отмечают, что, реакция CPO является довольно резистентной к химическому управлению, и, таким образом, позволяет использовать широкое разнообразие видов углеводородного подаваемой смеси, включающих некоторые серосодержащие углеводородные виды подаваемой смеси; что, в некоторых случаях, может увеличить время эксплуатации катализатора и производительность. Напротив, общепринятые процессы ATR характеризуются более ограничительными требованиями к сырью, например, что касается содержания примесей в сырье (например, сырье для ATR десульфуризуют), а также состава углеводородов (например, в ATR как правило используют CH_4 -обогащенное сырье).

В вариантах осуществления углеводороды, подходящие для использования в реакции CPO, раскрытой в настоящем документе, могут включать метан, природный газ, газоконденсатные жидкости, сжиженный углеводородный газ (LPG), нефтяной газ, попутный газ, обогащенный газ, парафины, сланцевый газ, сланцевые жидкие среды, газ от флюид-каталитического крекинга (FCC), газы рабочих установок, газы из объектов между установками, остаточные газы, топливный газ из коллектора топливного газа или их комбинации. В вариантах осуществления количество CO_2 и/или CO в смеси 5 реагентов может

быть увеличено посредством разбавления подаваемой смеси газами (например, остаточными газами), содержащими CO_2 и/или CO . Такие газы, содержащие CO_2 и/или CO , включают, без ограничения, остаточные газы, восстановительные газы, выхлопные газы, с высоким содержанием CO , такие как применяются в металлургии, крекинг-установках и тому подобное. Например, могут использоваться специализированные коксовальные реакторы, которые, при инъекции подаваемого водяного пара, воздуха и CO_2 доставляют непрерывный поток CO в реактор 10 СРО.

В вариантах осуществления смесь 5 реагентов содержит топливные газы из паровой крекинг-установки и реактор 10 СРО эксплуатируют при высоком молярном отношении CH_4/O_2 , обеспечивая автотермический режим работы. В вариантах осуществления содержание водорода в смеси 5 реагентов может регулироваться 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 смесь 5 реагентов СРО может содержать природный газ. Как правило, природный газ состоит в основном из метана, но также может содержать этан, пропан и более тяжелые углеводороды (например, изобутан, н-бутан, изопентан, н-пентан, гексаны и так далее), а также очень малые количества азота (N_2), O_2 , CO_2 , соединений серы и/или воды. Природный газ может быть обеспечен из разнообразных источников, включающих, но без ограничения перечисленными, газовые месторождения, нефтяные месторождения, угольные месторождения, гидравлические разрывы сланцевых месторождений, биомассу, свалочный газ и тому подобное или их комбинации. В некоторых аспектах смесь 5 реагентов СРО может содержать в основном CH_4 и O_2 .

Природный газ может содержать любое подходящее количество метана. В некоторых вариантах осуществления природный газ может содержать биогаз. Например, природный газ может содержать от приблизительно 45 до приблизительно 80 мол.% метана, от приблизительно 20 до приблизительно 55 мол.% CO_2 , и менее приблизительно 15 мол.% N_2 .

В вариантах осуществления природный газ может содержать CH_4 в количестве не меньшем, чем 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 рамках настоящего изобретения углеводороды в подаваемой смеси 5 реагентов содержат не менее приблизительно 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 или 10 мол.% более тяжелых углеводородов, включая углеводороды, имеющие два или более атомов углерода (например, C_{2+} углеводороды). В вариантах осуществления углеводороды в подаваемой смеси 5 реагентов содержат не менее приблизительно 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 или 10 мол.% C_{2+} алканов. В вариантах осуществления углеводороды в подаваемой смеси 5 реагентов содержат этан в количестве не менее приблизительно 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 или 15 мол.%. В вариантах осуществления углеводороды в подаваемой смеси 5 реагентов содержат пропан в количестве не менее приблизительно 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 или 15 мол.%. В вариантах осуществления углеводороды содержат бутаны в количестве не менее приблизительно 3, 4, 5, 6, 7 или 8 мол.%. В вариантах осуществления углеводороды в подаваемой смеси 5 реагентов содержат этан в количестве не менее приблизительно 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 или 15 мол.%, пропан в количестве не менее приблизительно 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 или 15 мол.%, бутаны в количестве не менее приблизительно 3, 4, 5, 6, 7 или 8 мол.% или их комбинацию.

В вариантах осуществления смесь 5 реагентов СРО дополнительно содержит CO_2 , и смесь 5 реагентов СРО отличается молярным отношением CO_2 к углероду (CO_2/C) и/или CO_2/CH_4 в смеси 5 реагентов СРО не менее приблизительно 0,5:1, 0,25:1 или 0:1, где молярное отношение CO_2/C относится к общему количеству молей CO_2 в смеси реагентов, деленному на общее количество молей углерода (C) в углеводородах в смеси 5 реагентов.

В вариантах осуществления смесь 5 реагентов СРО дополнительно содержит CO_2 , и смесь 5 реагентов СРО отличается молярным отношением CO_2 к углероду (CO_2/C) в смеси 5 реагентов СРО менее или приблизительно 10:1, 5:1 или 2:1. В вариантах осуществления весь или часть CO_2 в подаваемой смеси 5 реагентов можно вводить в смесь 5 реагентов с помощью потока 7 CO_2 . В вариантах осуществления реактор 10 СРО эксплуатируют в автотермическом рабочем режиме с вводом CO_2 или добавлением посредством 7.

В вариантах осуществления количество CO_2 в смеси 5 реагентов СРО ниже количества CO_2 в смеси реагентов СРО согласно иному аналогичному способу, в котором получают обедненный водородом синтез-газ из подаваемой смеси реагентов, содержащей более низкое количество углеводородов C_{2+} алканов (например, где углеводороды в подаваемой смеси 5 реагентов содержат менее приблизительно 3 мол.% C_{2+} алканов). В вариантах осуществления часть CO_2 в реакторе 10 СРО подвергают обратной реакции конверсии водяного газа (r-WGS) в реакторе 10 СРО (и/или в отдельном реакторе 20 r-WGS после реактора 10 СРО), за счет этого уменьшая количество водорода в обедненном водородом синтез-газе.

В некоторых вариантах осуществления углеводороды, подходящие для использования в реакции СРО, раскрытой в настоящем документе, могут содержать C_1 - C_6 углеводороды (например, включая C_2 , C_3 и/или C_4 , как описано выше), N_2 (например, от приблизительно 0,1 до приблизительно 15 мол.%, альтернативно от приблизительно 0,5 до приблизительно 11 мол.%, альтернативно от приблизительно 1 до приблизительно 7,5 мол.% или альтернативно от приблизительно 1,3 до приблизительно 5,5 мол.%), и CO_2 (например, от приблизительно 0,1 до приблизительно 2 мол.%, альтернативно от приблизительно 0,2 до приблизительно 1 мол.% или альтернативно от приблизительно 0,3 до приблизительно 0,6 мол.%). Например, углеводороды, подходящие для использования в реакции СРО, раскрытой в настоящем документе, могут содержать C_1 углеводороды (от приблизительно 89 до приблизительно 92 мол.%); C_2 углеводороды (не менее приблизительно 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 или 15 мол.%); C_3 углеводороды (не менее приблизительно 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 или 15 мол.%); C_4 углеводороды (не менее приблизительно 3, 4, 5, 6, 7 или 8 мол.%); C_5 углеводороды (приблизительно 0,06 мол.%); и C_6 углеводороды (приблизительно 0,02 мол.%); и необязательно N_2 (от приблизительно 0,1 до приблизительно 15 мол.%), CO_2 (от приблизительно 0,1 до приблизительно 2 мол.%) или и N_2 (от приблизительно 0,1 до приблизительно 15 мол.%) и CO_2 (от приблизительно 0,1 до приблизительно 2 мол.%).

O_2 , используемый в смеси 5 реагентов СРО, может содержать 100% O_2 (по существу, чистый O_2), газообразный O_2 (который можно получить посредством способа мембранного разделения), технический O_2 (который может содержать некоторое количество воздуха), воздух, обогащенный O_2 воздух, содержащие O_2 газообразные соединения (например, NO), содержащие O_2 смеси (например, O_2/CO_2 , O_2/H_2O , $O_2/H_2O_2/H_2O$), генераторы кислородных радикалов (например, CH_3OH , CH_2O), генераторы гидроксильных радикалов и тому подобное или их комбинации.

В вариантах осуществления смесь 5 реагентов СРО может отличаться молярным отношением углевода к кислороду (C/O) или CH_4/O_2 менее приблизительно 3:1, приблизительно 2,6:1, приблизительно 2,4:1, приблизительно 2,2:1, приблизительно 2:1 или приблизительно 1,9:1, альтернативно не менее приблизительно 0,1:1, приблизительно 0,2:1, приблизительно 0,3:1, приблизительно 0,4:1 или приблизительно 0,5:1, альтернативно от приблизительно 0,5:1 до приблизительно 0,6:1, альтернативно от приблизительно 0,55:1 до приблизительно 0,6:1, альтернативно от приблизительно 0,5:1 до приблизительно 3:1, альтернативно от приблизительно 0,7:1 до приблизительно 2,5:1, альтернативно от приблизительно 0,9:1 до приблизительно 2,2:1, альтернативно от приблизительно 1:1 до приблизительно 2:1, альтернативно от приблизительно 1,5:1 до приблизительно 1,9:1, альтернативно от приблизительно 2:1 до приблизительно 3:1, альтернативно от приблизительно 2,2:1 до приблизительно 3:1, альтернативно от приблизительно 2,4:1 до приблизительно 3:1 или альтернативно от приблизительно 2,6:1 до приблизительно 3:1, где молярное отношение C/O относится к общему количеству молей (C) углеводородов в смеси 5 реагентов, деленному на общее количество молей O_2 в смеси 5 реагентов.

Поскольку смесь 5 реагентов СРО согласно настоящему раскрытию содержит другие источники углевода кроме CH_4 , такие как этан (C_2H_6), пропан (C_3H_8), бутаны (C_4H_{10}) и так далее, молярное отношение C/O учитывает моли углевода в каждом соединении (например, 2 моля C в 1 моле C_2H_6 , 3 моля C в 1 моле C_3H_8 , 4 моля C в 1 моле C_4H_{10} и так далее). Специалисту в данной области техники с помощью настоящего раскрытия будет понятно, что молярное отношение C/O в смеси 5 реагентов СРО можно регулировать наряду с другими параметрами способа в реакторе (например, температурой, давлением, скоростью потока и так далее) для получения обедненного водородом синтез-газа, описанного в рамках настоящего изобретения. Молярное отношение C/O в смеси 5 реагентов СРО можно регулировать для получения пониженного количества неизменных углеводородов в синтез-газе. Молярное отношение C/O в смеси 5 реагентов СРО можно регулировать на основании температуры выходящего потока после СРО для уменьшения (например, минимизации) содержания неизменных углеводородов в обедненном водородом синтез-газе 15, представляющем собой обедненный водородом синтез-газ.

В вариантах осуществления реактор СРО, подходящий для использования в настоящем раскрытии (например, реактор 10 СРО), может представлять собой трубчатый реактор, реактор непрерывного действия, реактор с неподвижным слоем, реактор с псевдооживленным слоем, реактор с подвижным слоем, реактор с циркулирующим псевдооживленным слоем (например, реактор колонного типа), реактор с кипящим слоем, реактор с кипящим слоем с циркуляцией катализатора, реактор с вращающейся печью и тому подобное или их комбинации. В некоторых вариантах осуществления реактор СРО может содержать реактор с циркулирующим псевдооживленным слоем, такой как реактор колонного типа.

В некоторых вариантах осуществления реактор 10 СРО может отличаться по меньшей мере одним рабочим параметром СРО, выбранным из группы, состоящей из температуры реактора СРО (например, температуры слоя катализатора СРО); температуры подаваемой смеси СРО (например, температуры смеси 5 реагентов СРО; целевой температуры обедненного водородом синтез-газа 15; давления СРО (например, давления реактора 10 СРО); времени контакта в реакции СРО (например, времени контакта в реакторе 10 СРО); молярного отношения C/O в смеси 5 реагентов СРО; молярного отношения водяного пара к углеводу (S/C) в смеси 5 реагентов СРО, где молярное отношение S/C относится к общему количеству молей воды (H_2O) в смеси 5 реагентов, деленному на общее количество молей углевода (C) углеводородов в смеси 5 реагентов; и их комбинаций. Для целей раскрытия согласно данному документу

температурой выходящего потока после СРО является температура синтез-газа (например, обедненного водородом синтез-газа 15), измеренная в момент, когда синтез-газ выходит из реактора СРО (например, реактора 10 СРО), например, температура синтез-газа, измеренная на выходе из реактора СРО, температура выходящего потока из реактора синтез-газа, температура выходящего потока синтез-газа на выходе. Для целей раскрытия согласно данному документу температура на выходе после СРО (например, целевая температура на выходе после СРО) считается рабочим параметром. Специалисту в данной области техники с помощью настоящего раскрытия будет понятно, что выбор рабочих параметров для реактора СРО, таких как температура подаваемой смеси СРО; давление в реакции СРО; время контакта в реакции СРО; молярное отношение С/О в смеси реагентов СРО; молярное отношение S/C в смеси реагентов СРО; и так далее определяет температуру обедненного водородом синтез-газа 15, а также состав выходящего потока синтез-газа (например, обедненного водородом синтез-газа 15). Кроме того, как будет понятно специалисту в данной области с помощью настоящего раскрытия, мониторинг температуры выходящего потока после СРО может обеспечивать обратную связь для изменения других рабочих параметров (например, температуры подаваемой смеси СРО; давления в реакции СРО; времени контакта в реакции СРО; молярного отношения С/О в смеси реагентов СРО; молярного отношения S/C в смеси реагентов СРО; и так далее), если нужно, чтобы температура выходящего потока после СРО соответствовала целевой температуре выходящего потока после СРО. Кроме того, как будет понятно специалисту в данной области с помощью настоящего раскрытия, целевой температурой выходящего потока после СРО является нужная температура выходящего потока после СРО, и температура выходящего потока после СРО (например, измеренная температуры выходящего потока после СРО, фактическая температура выходящего потока после СРО) может совпадать или не совпадать с целевой температурой выходящего потока после СРО. В вариантах осуществления, где температура выходящего потока после СРО отличается от целевой температуры выходящего потока после СРО, один или несколько рабочих параметров СРО (например, температура подаваемой смеси СРО; давление в реакции СРО; время контакта в реакции СРО; молярное отношение С/О в смеси реагентов СРО; молярное отношение S/C в смеси реагентов СРО; и так далее) можно регулировать (например, изменять) для того, чтобы температура выходящего потока после СРО соответствовала (например, была такой же, совпадала с) целевой температурой выходящего потока после СРО. Реактор 10 СРО можно задействовать с любыми подходящими рабочими параметрами, описанными в рамках настоящего изобретения, которые могут обеспечить обедненный водородом синтез-газ 15 с молярным отношением H_2/CO в диапазоне от приблизительно 0,8 до 1,6, от приблизительно 0,8 до 1,5, от приблизительно 0,8 до 1,4, от приблизительно 0,8 до 1,3, от приблизительно 0,8 до приблизительно 1,2, от приблизительно 0,9 до приблизительно 1,1 или приблизительно 1. В вариантах осуществления обедненный водородом синтез-газ 15 имеет молярное отношение H_2/CO в диапазоне от приблизительно 0,7, 0,8 или 0,9 до приблизительно 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5 или 1,6.

Реактор 10 СРО может отличаться температурой подаваемой смеси реагентов для СРО от приблизительно 25 до приблизительно 600°C, альтернативно от приблизительно 25 до приблизительно 500°C, альтернативно от приблизительно 25 до приблизительно 400°C, альтернативно от приблизительно 50 до приблизительно 400°C, альтернативно от приблизительно 100 до приблизительно 400°C или альтернативно от приблизительно 100 до приблизительно 500°C. В вариантах осуществления реактор 10 СРО может отличаться температурой реактора СРО менее 1200, 1100 или 1000°C.

Реактор 10 СРО может отличаться температурой выходящего потока после СРО (например, целевой температурой выходящего потока после СРО) не менее приблизительно 300°C, приблизительно 600°C, приблизительно 700°C, приблизительно 750°C, приблизительно 800°C или приблизительно 850°C, альтернативно от приблизительно 300 до приблизительно 1600°C, альтернативно от приблизительно 600 до приблизительно 1400°C, альтернативно от приблизительно 600 до приблизительно 1300°C, альтернативно от приблизительно 700 до приблизительно 1200°C, альтернативно от приблизительно 750 до приблизительно 1150°C, альтернативно от приблизительно 800 до приблизительно 1125°C или альтернативно от приблизительно 850 до приблизительно 1100°C.

В вариантах осуществления реактор 10 СРО может отличаться любой подходящей температурой реактора и/или температурой слоя катализатора. Например, реактор 10 СРО может отличаться температурой реактора и/или температурой слоя катализатора не менее приблизительно 300°C, приблизительно 600°C, приблизительно 700°C, приблизительно 750°C, приблизительно 800°C или приблизительно 850°C, альтернативно от приблизительно 300 до приблизительно 1600°C, альтернативно от приблизительно 600 до приблизительно 1400°C, альтернативно от приблизительно 600 до приблизительно 1300°C, альтернативно от приблизительно 700 до приблизительно 1200°C, альтернативно от приблизительно 750 до приблизительно 1150°C, альтернативно от приблизительно 800 до приблизительно 1125°C или альтернативно от приблизительно 850 до приблизительно 1100°C.

Реактор 10 СРО можно задействовать с любым подходящим профилем температуры, который может обеспечить обедненный водородом синтез-газ, описанный в рамках настоящего изобретения. Реактор 10 СРО можно задействовать в адиабатических, неадиабатических, изотермических, близких к изотермическим условиях, автотермических условиях и так далее, для целей раскрытия согласно данному документу термин "неадиабатические условия" относится к условиям процесса, где реактор подвергают

теплообмену или передаче внешнего тепла (например, реактор нагревают; или реактор охлаждают), что может представлять собой прямой теплообмен и/или непрямой теплообмен. Специалисту в данной области техники с помощью настоящего раскрытия будет понятно, что термины "прямой теплообмен" и "непрямой теплообмен" известны специалисту в данной области. В отличие от этого, термин "адиабатические условия" относится к условиям процесса, где реактор не подвергают внешнему теплообмену (например, реактор не нагревают; или реактор не охлаждают). Обычно, внешний теплообмен подразумевает систему внешнего теплообмена (например, систему охлаждения; систему нагревания), которая требует ввода и/или вывода энергии. Внешняя теплопередача также может быть результатом потери тепла из слоя катализатора (или реактора) вследствие излучения, теплопроводности или конвекции. Например, этот теплообмен из слоя катализатора может происходить во внешнюю окружающую среду или в зоны реактора перед и после слоя катализатора.

Для целей раскрытия согласно данному документу термин "изотермические условия" относится к условиям процесса (например, рабочим параметрам СРО), которые обеспечивают, по существу, постоянную температуру реактора и/или слоя катализатора (например, изотермическую температуру), которую можно определить, как температуру, которая изменяется на менее приблизительно +10°C, приблизительно +9°C, приблизительно +8°C, приблизительно +7°C, приблизительно +6°C, приблизительно +5°C, приблизительно +4°C, приблизительно +3°C, приблизительно +2°C или приблизительно +1°C по всему реактору и/или слою катализатора, соответственно. Кроме того, для целей раскрытия согласно данному документу термин "изотермические условия" включает колебание температуры менее приблизительно +10°C по всему реактору и/или слою катализатора. В вариантах осуществления реактор 10 СРО можно задействовать с любыми подходящими рабочими параметрами, которые могут обеспечить изотермические условия.

Для целей раскрытия согласно данному документу термин "почти изотермические условия" относится к условиям процесса (например, рабочим параметрам СРО), которые обеспечивают достаточно постоянную температуру реактора и/или слоя катализатора (например, почти изотермическую температуру), которую можно определить, как температуру, которая изменяется на менее приблизительно +100°C, приблизительно +90°C, приблизительно +80°C, приблизительно +70°C, приблизительно +60°C, приблизительно +50°C, приблизительно +40°C, приблизительно +30°C, приблизительно +20°C, приблизительно +10°C, приблизительно +9°C, приблизительно +8°C, приблизительно +7°C, приблизительно +6°C, приблизительно +5°C, приблизительно +4°C, приблизительно +3°C, приблизительно +2°C или приблизительно +1°C по всему реактору и/или слою катализатора, соответственно. В некоторых вариантах осуществления почти изотермические условия обеспечивают колебание температуры менее приблизительно +50°C, альтернативно менее приблизительно +25°C или альтернативно менее приблизительно +10°C по всему реактору и/или слою катализатора. Кроме того, для целей раскрытия согласно данному документу термин "почти изотермические условия" подразумевает охват "изотермический" условий. Кроме того, для целей раскрытия согласно данному документу термин "почти изотермические условия" относится к условиям процесса, которые включают колебание температуры менее приблизительно +100°C по всему реактору и/или слою катализатора. В вариантах осуществления способ, раскрытый в настоящем документе, может включать проведение реакции СРО в почти изотермических условиях для получения обедненного водородом синтез-газа, где почти изотермические условия включают колебание температуры менее приблизительно +100°C по всему реактору и/или слою катализатора. В вариантах осуществления реактор 10 СРО можно задействовать с любыми подходящими рабочими параметрами, которые могут обеспечить почти изотермические условия. Почти изотермические условия можно обеспечить с помощью множества переменных способа и катализатора, таких как температура (например, теплообмен или теплопередача), давление, скорости протекания газа, конфигурация реактора, конфигурация слоя катализатора, состав слоя катализатора, площадь поперечного сечения реактора, стадии подаваемой смеси газов, ввод подаваемой смеси газов, состав подаваемой смеси газов и тому подобное или их комбинации. Обычно и без ограничения теорией, термины "теплопередача" или "теплообмен" относятся к обмену или переносу тепловой энергии между двумя системами (например, двумя реакторами, такими как реактор СРО и реактор для крекинга), и термины "теплопередача" или "теплообмен" для целей раскрытия в рамках настоящего изобретения использованы взаимозаменяемо.

В некоторых вариантах осуществления достижение целевой температуры выходящего потока после СРО и/или почти изотермические условия можно обеспечить за счет теплообмена или теплопередачи, теплообмен может включать нагревание реактора; или охлаждение реактора. В вариантах осуществления достижение целевой температуры выходящего потока после СРО и/или почти изотермические условия можно обеспечить путем охлаждения реактора. В другом варианте осуществления достижение целевой температуры выходящего потока после СРО и/или почти изотермические условия можно обеспечить путем нагревания реактора.

В некоторых вариантах осуществления достижения целевой температуры выходящего потока после СРО и/или почти изотермические условия можно обеспечить путем прямого теплообмена и/или непрямого теплообмена. Специалисту в данной области с помощью настоящего раскрытия будет понятно, что термины "прямой теплообмен" и "непрямой теплообмен" известны специалисту в данной области, теп-

лообмен может включать внешний теплообмен, внешнее охлаждение охлаждающей жидкости, реактивное охлаждение, охлаждение жидким N₂, криогенное охлаждение, электрическое нагревание, электрическое дуговое нагревание, микроволновое нагревания, нагревание излучением, сжигание природного газа, солнечное нагревание, инфракрасное нагревание, использование разбавителя в смеси реагентов СРО и тому подобное или их комбинации. Например, реактивное охлаждения можно осуществлять путем проведения эндотермической реакции в змеевике/рубашке охлаждения, связанной с реактором (например, расположенной в нем).

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

В вариантах осуществления теплообмен или теплопередача может включать введение в реактор (например, реактор 10 СРО) хладагента, такого как разбавитель, для понижения температуры реактора и/или температуры слоя катализатора, повышая в то же время температуру хладагента и/или изменяя фазу хладагента, хладагент может быть реакционноспособным или неакционноспособным. хладагент может быть в жидком состоянии и/или в парообразном состоянии. Специалисту в данной области с помощью настоящего раскрытия будет понятно, что хладагент может выступать в качестве замедлителя воспламенения; например, за счет снижения температуры внутри реактора, за счет изменения состава газовой смеси, за счет уменьшения сгорания углеводородов до CO₂; и так далее.

В некоторых вариантах осуществления смесь 5 реагентов СРО может дополнительно содержать разбавитель, где разбавитель способствует достижению целевой температуры выходящего потока после СРО и/или почти изотермических условий посредством теплообмена, как раскрыто в настоящем документе. Разбавитель может содержать воду, водяной пар, инертные газы (например, аргон (Ar)), N₂, CO₂ и тому подобное или их комбинации. Обычно, разбавитель является инертным в отношении реакции СРО, например, разбавитель не участвует в реакции СРО. Однако, как будет понятно специалисту в данной области с помощью настоящего раскрытия, некоторые разбавители (например, вода, водяной пар, CO₂ и так далее) могут подвергаться химическим реакциям, иным чем реакция СРО в реакторе, и могут изменять состав полученного обедненного водородом синтез-газа 15, как будет более подробно описано в данном документе позже; хотя другие разбавители (например, N₂, Ar) могут не участвовать в реакциях, которые изменяют состав полученного обедненного водородом синтез-газа 15. Специалисту в данной области с помощью настоящего раскрытия будет понятно, что разбавитель можно использовать для изменения состава, полученного обедненного водородом синтез-газа 15. Разбавитель может иметься в смеси 5 реагентов СРО в любом подходящем количестве.

Реактор 10 СРО может отличаться давлением СРО (например, давление в реакторе, измеренным в выпуске или на выходе из реактора) не менее приблизительно 1 бар избыточного давления, приблизительно 10 бар избыточного давления, приблизительно 20 бар избыточного давления, приблизительно 25 бар избыточного давления, приблизительно 30 бар избыточного давления, приблизительно 35 бар избыточного давления, приблизительно 40 бар избыточного давления или приблизительно 50 бар избыточного давления, альтернативно менее приблизительно 30 бар избыточного давления, приблизительно 25 бар избыточного давления, приблизительно 20 бар избыточного давления или приблизительно 10 бар избыточного давления, альтернативно от приблизительно 1 бар избыточного давления до приблизительно 90 бар избыточного давления, альтернативно от приблизительно 1 бар избыточного давления до приблизительно 70 бар избыточного давления, альтернативно от приблизительно 1 бар избыточного давления до приблизительно 40 бар избыточного давления, альтернативно от приблизительно 1 бар избыточного давления до приблизительно 30 бар избыточного давления, альтернативно от приблизительно 1 бар избыточного давления до приблизительно 25 бар избыточного давления, альтернативно от приблизительно 1 бар избыточного давления до приблизительно 20 бар избыточного давления, альтернативно от приблизительно 1 бар избыточного давления до приблизительно 10 бар избыточного давления, альтернативно от приблизительно 20 бар избыточного давления до приблизительно 90 бар избыточного давления, альтернативно от приблизительно 25 бар избыточного давления до приблизительно 85 бар избыточного давления или альтернативно от приблизительно 30 бар избыточного давления до приблизительно 80 бар избыточного давления.

Реактор 10 СРО может отличаться временем контакта в реакции СРО от приблизительно 0,001 миллисекунд (мс) до приблизительно 5 секунд (с), альтернативно от приблизительно 0,001 мс до приблизительно 1 с, альтернативно от приблизительно 0,001 до приблизительно 100 мс, альтернативно от приблизительно 0,001 до приблизительно 10 мс, альтернативно от приблизительно 0,001 до приблизительно 5 мс или альтернативно от приблизительно 0,01 до приблизительно 1,2 мс. Обычно время контакта в реакторе, содержащем катализатор, относится к среднему количеству времени, которое соединение (например, молекула этого соединения) проводит в контакте с катализатором (например, внутри слоя катализа-

тора), например, среднему количеству времени, которое нужно соединению (например, молекуле этого соединения) для прохождения через слой катализатора. В некоторых вариантах осуществления реактор 10 СРО может отличаться временем контакта от приблизительно 0,001 до приблизительно 5 мс или альтернативно от приблизительно 0,01 до приблизительно 1,2 мс.

Все рабочие параметры СРО, раскрытые в рамках настоящего изобретения, являются применимыми при рассмотрении всех вариантов осуществления, раскрытых в рамках настоящего изобретения, если не указано иным образом. Специалисту в данной области техники с помощью настоящего раскрытия будет понятно, что каждый рабочий параметр СРО можно регулировать для получения обедненного водородом синтез-газа, описанного в рамках настоящего изобретения. Например, рабочие параметры СРО можно регулировать для получения повышенного содержания H_2 в синтез-газе при том условии, что молярное отношение H_2/CO остается в нужном интервале (например, от приблизительно 0,8 до приблизительно 1,6). В качестве другого примера, рабочие параметры СРО можно регулировать для получения пониженного содержания CO_2 в обедненном водороде синтез-газе 15. В качестве еще одного другого примера, рабочие параметры СРО можно регулировать для получения пониженного содержания непрореагировавших углеводородов (например, непрореагировавшего CH_4) в обедненном водородом синтез-газе 15.

В вариантах осуществления, реактор 10 СРО отличается по меньшей мере одним рабочим параметром СРО, выбранным из группы, состоящей из температуры смеси реагентов СРО от приблизительно 100 до приблизительно 500°C; давления СРО от приблизительно 20 бар избыточного давления до приблизительно 80 бар избыточного давления; времени контакта в реакции СРО, равного от приблизительно 0,001 миллисекунд (мс) до приблизительно 5 секунд (с); молярного отношения углерода к кислороду (C/O) в смеси реагентов СРО от приблизительно 0,5:1 до приблизительно 3:1, где молярное отношение C/O относится к общему количеству молей (C) в углеводородах в смеси реагентов, деленному на общее количество молей O_2 в смеси реагентов; молярного отношения водяного пара к углероду (S/C) в смеси реагентов СРО менее приблизительно 0,6:1, где молярное отношение S/C относится к общему количеству молей воды в смеси реагентов, деленному на общее количество молей C в углеводородах в смеси реагентов; молярного отношения CO_2 к углероду (CO_2/C) в смеси реагентов СРО не менее, чем приблизительно 0,5:1, где молярное отношение CO_2/C относится к общему количеству молей CO_2 в смеси реагентов, деленному на общее количество молей C в углеводородах в смеси реагентов; и их комбинаций.

В вариантах осуществления реактор 10 СРО отличается по меньшей мере одним рабочим параметром СРО, выбранным из группы, состоящей из температуры смеси реагентов СРО от приблизительно 100 до приблизительно 500°C; давления СРО от приблизительно 25 бар избыточного давления до приблизительно 80 бар избыточного давления; времени контакта в реакции СРО, равного от приблизительно 0,001 миллисекунд (мс) до приблизительно 5 секунд (с); молярного отношения C/O в смеси реагентов СРО от приблизительно 0,5:1 до приблизительно 2:1, где молярное отношение C/O относится к общему количеству молей (C) в углеводородах в смеси реагентов, деленному на общее количество молей O_2 в смеси реагентов; молярного отношения S/C в смеси реагентов СРО, менее приблизительно 0,25:1, где молярное отношение S/C относится к общему количеству молей воды (H_2O) в смеси реагентов, деленному на общее количество молей углерода (C) в углеводородах в смеси реагентов; молярного отношения CO_2 к углероду (CO_2/C) в смеси реагентов СРО, не меньше, чем приблизительно 0,5:1, где молярное отношение CO_2/C относится к общему количеству молей CO_2 в смеси реагентов, деленному на общее количество молей углерода (C) в углеводородах в смеси реагентов; и их комбинаций.

Реакция СРО является экзотермической реакцией (например, гетерогенной каталитической реакцией; экзотермической гетерогенной каталитической реакцией), которую обычно проводят в присутствии катализатора СРО, содержащего каталитически активный металл, т.е. металл, активный для катализа реакции СРО. Каталитически активный металл может содержать благородный металл (например, Pt, Rh, Ir, Pd, Ru, Ag и тому подобное или их комбинации); неблагородный металл (например, Ni, Co, V, Mo, P, Fe, Cu и тому подобное или их комбинации); редкоземельные элементы (например, La, Ce, Nd, Eu и тому подобное или их комбинации); их оксиды; и тому подобное; или их комбинации. Обычно благородный металл является металлом, который сопротивляется коррозии и окислению в окружении, содержащем воду. Специалисту в данной области техники с помощью настоящего раскрытия будет понятно, что компоненты катализатора СРО (например, металлы, такие как благородные металлы, неблагородные металлы, редкоземельные элементы) могут быть либо фазоразделенными или комбинированными в одной и той же фазе.

В вариантах осуществления катализаторы СРО, подходящие для использования в настоящем раскрытии, могут представлять собой катализаторы на носителе и/или катализаторы, не нанесенные на носитель. В некоторых вариантах осуществления катализаторы на носителе могут содержать носитель, где носитель может быть каталитически активным (например, носитель может катализировать реакцию СРО). Например, каталитически активный носитель может содержать металлическую сетку или проволоочную сетку (например, Pt сетка или проволоочная сетка); монолитный катализатор из каталитически активного металла; и так далее. В других вариантах осуществления катализаторы на носителе могут содержать носитель, где носитель может быть каталитически неактивным (например, носитель не может катализировать реакцию СРО), такие как SiO_2 ; карбид кремния (SiC); оксид алюминия; каталитически

неактивный монолитный носитель; и так далее В еще других вариантах осуществления, катализаторы на носителе могут содержать каталитически активный носитель и каталитически неактивный носитель.

В некоторых вариантах осуществления катализатор СРО может быть нанесен в виде тонкого покрытия на носитель, где носитель может быть каталитически активным или неактивным, и где носитель может являться монолитом, пеной, частицами катализатора с нерегулярным размером и так далее.

В некоторых вариантах осуществления катализатор СРО может представлять собой монолит, пену, порошок, частицу и так далее. Неограничивающие примеры форм частиц катализатора СРО, подходящие для использования в настоящем раскрытии, включают цилиндрические, дискоидальные, сферические, пластовые, эллипсоидные, изометрические, неоднородные, кубические, игольчатые и тому подобное или их комбинации.

В некоторых вариантах осуществления носитель содержит неорганический оксид, альфа, бета или тета оксид алюминия (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 тому подобное или их комбинации.

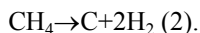
Без ограничения, способы СРО, реакторы СРО, катализаторы СРО и конфигурации слоя катализаторов СРО, подходящие для использования в настоящем раскрытии, описаны более подробно в Предварительной патентной заявке США № 62/522910, поданной 21 июня 2017 г., (Международной патентной заявке № PCT/IB2018/054475, поданной 18 июня 2018 г.) и озаглавленной "Improved Reactor Designs for Heterogeneous Catalytic Reactions" и Предварительной патентной заявке США № 62/521831, поданной 19 июня 2017 г. Международной патентной заявке № PCT/IB2018/054470, поданной 18 июня 2018 г.) и озаглавленной "An Improved Process for Syngas Production for Petrochemical Applications", каждая из которых таким образом полностью включена в рамки настоящего изобретения посредством ссылки для целей, не противоречащих этому раскрытию.

В вариантах осуществления катализатор СРО может отличаться вариацией производительности катализатора в пределах приблизительно +20%, приблизительно +17,5%, приблизительно +15%, приблизительно +12,5%, приблизительно +10%, приблизительно +7,5%, приблизительно +5%, приблизительно +2,5% или приблизительно +1% от целевой производительности катализатора в течение периода времени не меньше, чем приблизительно 500 часов (ч), приблизительно 1000 ч, приблизительно 2500 ч, приблизительно 5000 ч, приблизительно 7500 ч или приблизительно 10000 ч; где производительность катализатора определяют как количество обедненного водородом синтез-газа 15 (например, выходящего потока из реактора СРО), извлеченного из реактора 10 СРО, деленное на количество углеводородов, вводимых в реактор 10 СРО в смеси 5 реагентов СРО. Специалисту в данной области техники с помощью настоящего раскрытия будет понятно без ограничения теорией, что производительность катализатора представляет собой количественную меру активности катализатора, где активность катализатора относится к способности катализатора (например, катализатора СРО) увеличивать скорость химической реакции (например, реакции СРО) при данном наборе условий реакции (например, рабочих параметров СРО). Для целей раскрытия согласно данному документу катализатор СРО, имеющий вариацию производительности более чем приблизительно +20% может рассматриваться как "отработанный Катализатор СРО" (в противоположность активному катализатору СРО). В рамках настоящего изобретения целевая производительность катализатора ассоциируют с активным катализатором СРО (например, свежим катализатором СРО и/или регенерированным катализатором СРО). Для целей раскрытия согласно данному документу термин "свежий катализатор СРО" относится к катализатору СРО, который не использовался в способе СРО. Специалисту в данной области техники с помощью настоящего раскрытия будет понятно, что активный катализатор СРО проявляет оптимальную (например, максимальную) активность катализатора по отношению к химической реакции (например, реакции СРО) при данном наборе условий реакции (например, рабочих параметров СРО). Кроме того, как будет понятно специалисту в данной области с помощью настоящего раскрытия, целевая производительность катализатора представляет собой максимальную производительность катализатора активного катализатора СРО (например, свежего катализатора СРО и/или регенерированного катализатора СРО) при данном наборе условий реакции (например, рабочих параметров СРО). Кроме того, как будет понятно специалисту в данной области с помощью настоящего раскрытия, термины "производительность катализатора" и "целевая производительность катализатора" использованы в контексте устойчивого состояния эксплуатации реактора СРО (например, реактора 10 СРО).

Специалисту в данной области техники с помощью настоящего раскрытия будет понятно, что активность катализатора (например, активность катализатора СРО) может варьировать (например, падать, снижаться) с течением времени по разнообразным причинам, таких как отравление (например, загрязняющими компонентами подаваемой смеси), засорение (например, коксование углеродом, полученным посредством реакций крекинга/конденсации/разложения углеводородных реагентов, промежуточных соединений и/или продуктов), термическая деструкция (например, разрушение структуры носителя, твердофазные реакции, износ), выщелачивание активного компонента, миграция активных компонентов внутрь и/или наружу от частиц катализатора, побочные реакции, износ/разрушение и тому подобное или их комбинации. Падение активности катализатора приводит к отработанным катализаторам (например,

отработанным катализаторам СРО). В вариантах осуществления отработанные катализаторы могут быть регенерированы и возвращены в процесс получения способ, как будет описано более подробно ниже в рамках настоящего изобретения.

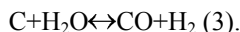
В вариантах осуществления часть углеводородов (например, метан) в смеси 5 реагентов СРО может претерпевать реакцию термического разложения до углерода (С) и H_2 , например, как представлено уравнением (2),



Реакции разложения углеводородов, таких как CH_4 , способствуют повышенные температуры, и содержание H_2 в обедненном водородом синтез-газе увеличивается. Однако, углерод, получаемый посредством реакции разложения углеводородов (например, реакции разложения, как представлено уравнением (2)) может приводить к коксованию катализатора СРО посредством осаждения углерода на поверхности катализатора СРО, посредством чего производя отработанный катализатор СРО. Специалисту в данной области техники с помощью настоящего раскрытия будет понятно без ограничения теорией, что, в то время как процентное содержание углеводородов в смеси 5 реагентов СРО, которые подвергаются реакции разложения (например, реакции разложения, как представлено уравнением (2)) увеличивается с увеличением молярного отношения С/О в смеси 5 реагентов СРО, часть углеводородов может претерпевать реакцию разложения до С и H_2 даже при относительно низком молярном отношении С/О в смеси 5 реагентов СРО (например, молярном отношении С/О в смеси 5 реагентов СРО менее приблизительно 1:1). Кроме того, как будет понятно специалисту в данной области с помощью настоящего раскрытия, коксование может влиять на качество углеводородной подаваемой смеси в реактор 10 СРО. Например, высшие углеводороды (например, углеводороды, имеющие не меньше, чем 2 атома С, C_{2+}) могут производить больше кокса, чем CH_4 , вследствие того, что имеют более высокое содержание углерода, чем CH_4 .

В аспекте, смесь 5 реагентов СРО может дополнительно содержать разбавитель, такой как вода и/или водяной пар и CO_2 . Реактор 10 СРО можно задействовать при любых подходящих условиях эксплуатации (например, рабочих параметрах СРО), которые могут обеспечить синтез-газ с нужным составом (например, нужным молярным отношением H_2/CO ; нужным содержанием CO_2 ; и так далее); например, реактор 10 СРО можно задействовать с вводом воды и/или водяного пара и CO_2 в реактор 10 СРО.

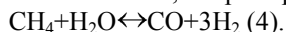
Когда углерод присутствует в реакторе (например, кокс; С, полученный в результате реакции разложения, как представлено уравнением (2)), разбавитель в виде воды и/или водяного пара может взаимодействовать с углеродом и генерировать дополнительные СО и H_2 , например, как представлено уравнением (3),



Специалисту в данной области техники с помощью настоящего раскрытия будет понятно, что присутствие воды и/или водяного пара в реакторе 10 СРО может уменьшать количество кокса в реакторе 10 СРО (например, количество кокса, осаждаемое на катализаторе СРО, количество отработанного катализатора СРО, присутствующее в реакторе 10 СРО), за счет этого обеспечивая поддержание производительности катализатора.

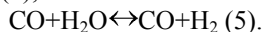
Кроме того, как будет понятно специалисту в данной области с помощью настоящего раскрытия, вода и/или водяной пар могут использоваться для изменения состава, полученного в результате обедненного водородом синтез-газа 15 в выходящем потоке из реактора СРО.

Водяной пар может взаимодействовать с метаном, например, как представлено уравнением (4),



В аспекте разбавитель, содержащей воду и/или водяной пар, может увеличивать содержание водорода в полученном обедненном водородом синтез-газе 15 в выходящем потоке из реактора СРО. Например, в аспектах где смесь 5 реагентов СРО содержит разбавитель, воду и/или водяной пар, полученный обедненный водородом синтез-газ 15 в выходящем потоке из реактора СРО может отличаться молярным отношением водорода к СО, которое увеличивается при сравнении с молярным отношением водорода к СО синтез-газа, полученного посредством иного аналогичного способа, проводимого со смесью реагентов, содержащей углеводороды и O_2 без разбавителя в виде воды и/или водяного пара. Без ограничения теорией авторы отмечают, что, реакция риформинга (например, как представлено уравнением (4)) является эндотермической реакцией. Реакция риформинга, как представлено уравнением (4) может удалять часть тепла процесса (например, тепла, производимого экзотермической реакцией СРО, например, как представлено уравнением. (1)).

В присутствии воды и/или водяного пара в реакторе 10 СРО, СО может взаимодействовать с водой и/или водяным паром с образованием CO_2 и H_2 посредством реакции конверсии водяного газа (WGS), например, как представлено уравнением (5),



В то время как реакция WGS может увеличивать молярное отношение H_2/CO синтез-газа, производимого в реакторе 10 СРО, она также производит CO_2 .

Ввод водяного пара и/или воды может таким образом использоваться в вариантах осуществления для увеличения выработки СО и восстановления качества обедненного водородом синтез-газа 15, таким образом, обеспечивая обедненный водородом синтез-газ 15, имеющий более низкое молярное отношение

H_2/CO . Ввод водяного пара и/или воды может также помочь поддержанию активности катализатора СРО. В вариантах осуществления смесь 5 реагентов СРО может отличаться молярным отношением водяного пара к углероду (S/C) и/или водяного пара к CH_4 (S/ CH_4) менее или равным 1,0, 0,9, 0,8, 0,7, 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 или в интервале от приблизительно 0,1, 0,2 или 0,3 до приблизительно 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 или 1, от приблизительно 0,2 до приблизительно 1, от приблизительно 0,2 до приблизительно 0,6 или от приблизительно 0,2 до приблизительно 0,5. В вариантах осуществления реактор 10 СРО можно задействовать при молярном отношении S/C и/или водяного пара к CH_4 (S/ CH_4) в смеси 5 реагентов СРО менее приблизительно 0,6:1, альтернативно менее приблизительно 0,5:1, альтернативно менее приблизительно 0,4:1, альтернативно менее приблизительно 0,3:1, альтернативно менее приблизительно 0,2:1, альтернативно менее приблизительно 0,1:1, альтернативно от приблизительно 0,01:1 до менее приблизительно 0,6:1, альтернативно от приблизительно 0,05:1 до приблизительно 0,6:1, альтернативно от приблизительно 0,1:1 до приблизительно 0,5:1, альтернативно от приблизительно 0,15:1 до приблизительно 0,6:1 или альтернативно от приблизительно 0,2:1 до приблизительно 0,6:1. Специалисту в данной области техники с помощью настоящего раскрытия будет понятно, что водяной пар, которые вводят в реактор СРО для использования в качестве разбавителя в реакции СРО, раскрытой в настоящем документе, присутствует в значительно меньших количествах, чем количества водяного пара, используемые в процессах парового риформинга (например, SMR) и как таковой, способ получения синтез-газа, раскрытый в настоящем документе, может приводить к получению (например, обедненного водородом) синтез-газа с более низкими количествами водорода при сравнении с количествами водорода в синтез-газе, полученном посредством парового риформинга.

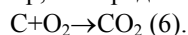
Молярное отношение S/C в смеси 5 реагентов СРО можно регулировать на основании нужной температуры выходящего потока после СРО (например, целевой температуры выходящего потока после СРО) чтобы регулировать содержание H_2 получаемого синтез-газа (например, синтез-газа 15). Специалисту в данной области техники с помощью настоящего раскрытия будет понятно, что реакция (4), которая потребляет водяной пар в реакторе СРО может быть менее предпочтительной, чем реакция (5) конверсии водяного газа (WGS) в реакторе 10 СРО, так как реакция (4) делает возможным увеличение содержания H_2 полученного синтез-газа (например, синтез-газа 15), а также М-отношение полученного синтез-газа (например, синтез-газа 15), где М-отношение является молярным отношением, определенным как $(H_2 - CO_2)/(CO + CO_2)$. Кроме того, как будет понятно специалисту в данной области с помощью настоящего раскрытия, реакция (5) превращает воду и CO как в H_2 , так и в CO_2 .

Без ограничения теорией авторы отмечают, что присутствие воды и/или водяного пара в реакторе 10 СРО изменяет воспламеняемость смеси 5 реагентов СРО, за счет этого обеспечивая более широкий практический интервал молярных отношений C/O в смеси 5 реагентов СРО. Кроме того, и без ограничения теорией авторы отмечают, что, присутствие воды и/или водяного пара в реакторе 10 СРО позволяет использовать более низкие молярные отношения C/O в смеси 5 реагентов СРО. Кроме того, без ограничения теорией авторы отмечают, что присутствие воды и/или водяного пара в реакторе 10 СРО позволяет задействовать реактор 10 СРО при относительно высоких давлениях.

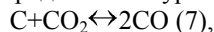
Специалисту в данной области техники с помощью настоящего раскрытия будет понятно, что ввод воды и/или водяного пара в реактор 10 СРО может приводить к увеличению количества непрореагировавших углеводородов в синтез-газе 15. Кроме того, специалисту в данной области техники с помощью настоящего раскрытия будет понятно, что некоторые процессы химического синтеза с последующими стадиями допускают ограниченные количества непрореагировавших углеводородов в синтез-газе.

В некоторых аспектах обедненный водородом синтез-газ 15 может содержать менее приблизительно 7,5 мол.%, альтернативно менее приблизительно 5 мол.% или альтернативно менее приблизительно 2,5 мол.% углеводородов (например, непрореагировавших углеводородов, непрореагировавшего CH_4). В таких аспектах синтез-газ 15 может быть получен в способе СРО, в котором используют воду и/или водяной пар.

В вариантах осуществления CO_2 вводят в реактор 10 СРО (например, посредством линии 7, 7А и/или 7В). Поскольку O_2 присутствует в смеси 5 реагентов СРО, углерод, присутствующий в реакторе (например, кокс; C, полученный в результате реакции разложения, как представлено уравнением (2)), может также взаимодействовать с O_2 , например, как представлено уравнением (6),



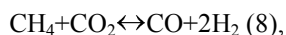
Когда углерод присутствует в реакторе (например, кокс; C, полученный в результате реакции разложения, как представлено уравнением (2)), CO_2 (например, вводимый в реактор 10 СРО как часть смеси 5 реагентов СРО и/или полученный посредством реакции, представленной уравнением (6)), может взаимодействовать с углеродом, например, как представлено уравнением (7),



за счет этого уменьшая количество CO_2 и увеличивая количество CO в полученном обедненном водородом синтез-газе 15. Применение смесей реагентов 5, содержащих высшие углеводороды (например, C_{2+}) может приводить к образованию большего количества кокса, и, таким образом, приводить к обогащению CO и сниженному молярному отношению H_2/CO в обедненном водородом синтез-газе 15. Специалисту в данной области техники с помощью настоящего раскрытия будет понятно, что присутствие

CO₂ в реакторе 10 СРО может уменьшать количество кокса в реакторе 10 СРО (например, количество кокса, осаждаемое на катализаторе СРО, количество отработанного катализатора СРО, присутствующее в реакторе 10 СРО), за счет этого обеспечивая поддержание производительности катализатора. Ввод CO₂ также обеспечивает увеличение эффективности использования углерода, поскольку углерод в CO₂ преобразуется в дополнительный СО. В результате, больше СО будет производиться посредством ММВТУ подаваемой смеси реагентов (например, природного газа) согласно вариантам осуществления раскрытия настоящего изобретения. Этот дополнительный СО может способствовать увеличению выработки химического продукта (например, увеличению выработки уксусной кислоты в способе фиг. 1 или DME в способе фиг. 2) при одинаковой объемной скорости потока подаваемой смеси реагентов (например, природного газа).

Кроме того, CO₂ может взаимодействовать с CH₄ в реакции сухого риформинга, например, как представлено уравнением (8),



за счет этого уменьшая количество CO₂ в полученном синтез-газе в выходящем потоке 15 из реактора СРО. Без ограничения теорией авторы отмечают, что, реакция сухого риформинга (например, как представлено уравнением (8)) является эндотермической реакцией (например, в высокой степени эндотермической реакцией). Реакция сухого риформинга может удалять часть тепла от процесса (например, тепла, вырабатываемого посредством экзотермической реакции СРО, например, как представлено уравнением (1)).

В вариантах осуществления разбавитель, содержащий CO₂, может увеличивать содержание СО в полученном обедненном водородом синтез-газе 15. Например, в вариантах осуществления, где смесь 5 реагентов СРО содержит CO₂, обедненный водородом синтез-газ 15 может отличаться молярным отношением водорода к СО, которое уменьшается в сравнении с молярным отношением водорода к СО в синтез-газе, полученном посредством иного аналогичного способа, проводимого со смесью реагентов, содержащей углеводороды и O₂ без разбавителя CO₂. Без ограничения теорией авторы отмечают, что CO₂ может взаимодействовать с коксом внутри реактора 10 СРО и генерировать дополнительный СО, например, как представлено уравнением (7). Кроме того, и без ограничения теорией авторы отмечают, что, CO₂ может участвовать в реакции сухого риформинга метана реакция, за счет этого генерируя дополнительные СО и H₂, например, как представлено уравнением (8). Сухой риформинг метана обычно сопровождается реакцией между CO₂ и водородом, которая приводит к образованию дополнительного СО и воды.

В вариантах осуществления смесь 5 реагентов СРО может содержать CO₂ в количестве, эффективном для получения менее приблизительно 7 мол.%, альтернативно менее приблизительно 6 мол.%, альтернативно менее приблизительно 5 мол.%, альтернативно от приблизительно 0,1 мол.% до приблизительно 7 мол.%, альтернативно от приблизительно 0,25 мол.% до приблизительно 6 мол.% или альтернативно от приблизительно 0,5 мол.% до приблизительно 5 мол.% CO₂ в обедненном водородом синтез-газе 15, в расчете от общего мол.% синтез-газа. CO₂ смеси 5 реагентов СРО может представлять собой CO₂ из источников природного газа, где CO₂ вводят в реактор 10 СРО с углеводородами; и/или дополнительный или добавочный CO₂, например, CO₂ извлеченный из потока способа и рециркулированный в реактор 10 СРО (например, посредством потока CO₂ 7, 7А и/или 7В).

В вариантах осуществления конверсия углеводородов в реакторе 10 СРО превышает конверсию углеводородов в реакторе СРО согласно иному аналогичному способу, в котором получают обедненный водородом синтез-газ из углеводородов, содержащих сниженное количество высших углеводородов (например, C₂₊ углеводородов). Например, в вариантах осуществления конверсия углеводородов в реакторе 10 СРО из смеси 5 реагентов СРО, содержащей не менее приблизительно 5, 4 или 3 мол.% C₂₊ алканов превышает конверсию углеводородов в реакторе СРО согласно иному аналогичному способу, в котором получают обедненный водородом синтез-газ из смеси 5 реагентов СРО, содержащей менее приблизительно 5, 4 или 3 мол.% C₂₊ алканов, соответственно.

В вариантах осуществления отсутствует обеспечение дополнительного регулирования молярного отношения H₂/СО обедненного водородом синтез-газа 15 перед последующим синтезом DME или уксусной кислоты. Таким образом, раскрытые в рамках настоящего изобретения система и способ СРО могут использоваться для получения обедненного водородом синтез-газа 15, имеющего молярное отношение H₂/СО, подходящее для последующего получения уксусной кислоты или DME (например, молярное отношение H₂/СО в интервале от приблизительно 0,8 до 1,6). Таким образом, в вариантах осуществления способ, раскрытый в рамках настоящего изобретения, исключает стадию ввода, по меньшей мере, части обедненного водородом синтез-газа 15 в установку для регенерации водорода для снижения количества водорода в обедненном водородом синтез-газе 15. Таким образом, в вариантах осуществления способ, раскрытый в рамках настоящего изобретения, не включает в себя изменение молярного отношения H₂/СО обедненного водородом синтез-газа 15 между реактором 10 СРО и устройством для последующего синтеза. Таким образом, в вариантах осуществления система химического синтеза, раскрытая в настоящем документе, не содержит устройство (например, устройство для удаления водорода, PSA) для изменения молярного отношения H₂/СО обедненного водородом синтез-газа 15 между реактором 10 СРО

и устройством для последующего синтеза (например, либо устройством для синтеза уксусной кислоты, описанном в рамках настоящего изобретения ниже со ссылкой на вариант осуществления фиг. 1, или устройством для синтеза DME варианта осуществления фиг. 2).

В вариантах осуществления способ, раскрытый в рамках настоящего изобретения, не включает в себя регулирование молярного отношения H_2/CO обедненного водородом синтез-газа 15 перед использованием обедненного водородом синтез-газа 15 в последующем химическом синтезе. Таким образом, в вариантах осуществления система химического синтеза, раскрытая в настоящем документе, не содержит устройства для регулирования молярного отношения H_2/CO обедненного водородом синтез-газа 15 перед последующим синтезом уксусной кислоты или реактором синтеза DME.

В вариантах осуществления способ, раскрытый в настоящем документе, не включает в себя удаление потока водорода из обедненного водородом синтез-газа 15 перед использованием обедненного водородом синтез-газа 15 в синтез уксусной кислоты или синтезе DME вниз по потоку. Таким образом, в вариантах осуществления система химического синтеза, раскрытая в настоящем документе, не содержит устройства, конфигурированного для удаления потока водорода из обедненного водородом синтез-газа 15 между реактором 10 CPO и устройством для последующего синтеза (например, установкой 30 карбонилирования DME 30, описанной в рамках настоящего изобретения ниже со ссылкой на вариант осуществления фиг. 1, или реактором 70 DME, описанном в рамках настоящего изобретения ниже со ссылкой на вариант осуществления фиг. 2).

В вариантах осуществления реактор 10 CPO может производить обедненный водородом синтез-газ 15 при высоких давлениях (например, не менее приблизительно 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 бар), которые требуются для последующего химического синтеза (например, уксусной кислоты, DME), таким образом, уменьшая размер или устраняя необходимость использования одного или нескольких компрессоров 20 для сжатия обедненного водородом синтез-газа 15 перед химическим синтезом вниз по потоку. Соответственно, в рамках настоящего изобретения раскрытые системы и способы для получения уксусной кислоты или DME посредством обедненного водородом синтез-газа, полученного посредством CPO, могут в вариантах осуществления дополнительно снижать требования к энергопотреблению для получения уксусной кислоты или DME.

В вариантах осуществления обедненный водородом синтез-газ 15 может иметь содержание CO_2 менее приблизительно 10 мол.%, менее приблизительно 9 мол.%, менее приблизительно 8 мол.%, менее приблизительно 7 мол.%, альтернативно менее приблизительно 6 мол.%, альтернативно менее приблизительно 5 мол.%, альтернативно менее приблизительно 4 мол.%, альтернативно менее приблизительно 3 мол.%, альтернативно менее приблизительно 2 мол.%, альтернативно менее приблизительно 1 мол.%, альтернативно более чем приблизительно 0,1 мол.%, альтернативно более чем приблизительно 0,25 мол.%, альтернативно более чем приблизительно 0,5 мол.%, альтернативно от приблизительно 0,1 до приблизительно 7 мол.%, альтернативно от приблизительно 0,25 до приблизительно 6 мол.% или альтернативно от приблизительно 0,5 до приблизительно 5 мол.%. Например, побочные реакции могут приводить к обедненному водородом синтез-газу 15, который имеет содержание CO_2 менее приблизительно 7 мол.%, альтернативно менее приблизительно 6 мол.%, альтернативно менее приблизительно 5 мол.%, альтернативно от приблизительно 0,1 до приблизительно 7 мол.%, альтернативно от приблизительно 0,25 до приблизительно 6 мол.% или альтернативно от приблизительно 0,5 до приблизительно 5 мол.%. Как отмечено выше в рамках настоящего изобретения, концентрация CO_2 в обедненном водородом синтез-газе 15 может управляться посредством ввода CO_2 (например, посредством потока 7 CO_2) и/или посредством изменения условий эксплуатации реактора 10 CPO.

Количество CO_2 в обедненном H_2 синтез-газа 15 можно регулировать в зависимости от применения вниз по потоку. В таких применениях количество CO_2 в обедненном H_2 синтез-газе 15 можно регулировать, как представлено выше в рамках настоящего изобретения.

В вариантах осуществления обедненный водородом синтез-газ 15 может подвергаться переработке, такой как регенерация непрореагировавших углеводородов, разбавителя, воды и так далее. В вариантах осуществления воду можно конденсировать и отделять из обедненного водородом синтез-газа 15, например, в холодильнике. Понятно, что такая переработка для удаления углеводородов, разбавителя, воды и так далее не изменит молярное отношение H_2/CO потока 15 обедненного водородом синтез-газа. В вариантах осуществления способ, раскрытый в настоящем документе, может дополнительно включать в себя: (i) регенерацию, по меньшей мере, части непрореагировавших углеводородов из обедненного водородом синтез-газа 15 с получением регенерированных углеводородов, и (ii) рециркуляцию, по меньшей мере, части регенерированных углеводородов в реактор 10 CPO. Специалисту в данной области техники с помощью настоящего раскрытия будет понятно, что несмотря на то, что в способах CPO могут быть достигнуты достаточно высокие степени конверсии (например, конверсии не менее приблизительно 90%), неизмененные углеводороды могут быть регенерированы и рециркулированы обратно в реактор 10 CPO.

В вариантах осуществления способ, раскрытый в настоящем документе, дополнительно включает в себя получение уксусной кислоты или DME из, по меньшей мере, части обедненного водородом синтез-газа, поскольку селективность получения DME и уксусной кислоты увеличиваются посредством синтез-

газа, имеющего молярное отношение H_2/CO , равное приблизительно 1:1. Термин "установка" (например, "установка" карбонилирования DME или "установка" синтеза метанол) относится к установке, которая может содержать сепарационное оборудование в добавление к реактору. Для простоты, такое сепарационное оборудование не отображено на фиг. 1 или 2.

В вариантах осуществления способ, раскрытый в настоящем документе, дополнительно включает в себя получение уксусной кислоты из, по меньшей мере, части обедненного водородом синтез-газа 15. В вариантах осуществления любая система и способ для получения уксусной кислоты из обедненного водородом синтез-газа 15 может использоваться после реактора 10 СРО, сообразно этому раскрытию для получения уксусной кислоты. В вариантах осуществления способ, раскрытый в настоящем документе, включает в себя получение уксусной кислоты из, по меньшей мере, части обедненного водородом синтез-газа 15 посредством промежуточного синтеза метанола. При получении обедненного водородом синтез-газа 15 для получения уксусной кислоты вниз по потоку, концентрация CO_2 в обедненном водородом синтез-газе может управляться (например, посредством ввода CO_2 и/или изменения условий эксплуатации реактора 10 СРО) для получения малого количества CO_2 в обедненном водородом синтез-газе 15, так как такой CO_2 будет увеличивать образование метанола, который является промежуточным соединением в синтезе уксусной кислоты, таким образом увеличивая получение уксусной кислоты. Например, малые количества CO_2 могут быть желательными в обедненном водородом синтез-газе 15 при подаче в реактор 70 DME вниз по потоку (как описано в рамках настоящего изобретения ниже со ссылкой на вариант осуществления фиг. 2), где малые количества CO_2 в обедненном водородом синтез-газе 15 могут быть желательными для увеличения выработки метанола (который является промежуточным соединением при получении уксусной кислоты) и, таким образом, увеличивают синтез DME.

В вариантах осуществления способ, раскрытый в настоящем документе, дополнительно включает в себя подачу, по меньшей мере, части обедненного водородом синтез-газа 15 и диметилового эфира (DME) 51 в установку 30 карбонилирования DME для получения метилацетата 35 и обогащенного водородом синтез-газа; и подачу, по меньшей мере, части метилацетата 35 и воды 36 в зону реакции гидролиза метилацетата 36 для получения уксусной кислоты 65 и потока метанола 45А. В вариантах осуществления обогащенный водородом синтез-газ 31 содержит водород, CO , CO_2 и непрореагировавшие углеводороды, и отличается молярным отношением H_2/CO , равным от приблизительно 1,4, 1,5, 1,6, 1,7 или 1,8 до приблизительно 1,8, 1,9, 2,0, 2,1 или 2,2. DME 51 может содержать DME 51А из зоны 50 реакции синтеза DME (описанной дополнительно в рамках настоящего изобретения ниже) и/или DME 51В из другого источника.

Внутри установки 30 карбонилирования DME, DME 51 и CO из обедненного водородом синтез-газа 15 превращаются в метилацетат. Любой подходящий катализатор карбонилирования может использоваться в установке 30 карбонилирования DME, и установку 30 карбонилирования DME можно задействовать при любых подходящих условиях реакции карбонилирования DME, известных специалистам в данной области. В других вариантах осуществления карбонилирование метанола для получения уксусной кислоты происходит на единственной стадии.

В вариантах осуществления реактор 10 СРО отличается давлением СРО; Установка 30 карбонилирования DME отличается давлением карбонилирования DME; и давление СРО приблизительно равно давлению карбонилирования DME. В альтернативных вариантах осуществления реактор 10 СРО отличается давлением СРО, установка 30 карбонилирования DME отличается давлением карбонилирования DME, которое превышает давление в реакции СРО, и, по меньшей мере, часть обедненного водородом синтез-газа 15 сжимают в компрессоре 20 с получением сжатого синтез-газа 15' таким образом, что сжатый синтез-газ 15' отличается давлением, которое приблизительно равно давлению карбонилирования DME перед подачей, по меньшей мере, части сжатого синтез-газа 15' в установку карбонилирования 30 DME.

В вариантах осуществления размер компрессора 20 меньше размера компрессора, используемого для сжатия обедненного водородом синтез-газа согласно иному аналогичному способу, в котором (i) используют установку для регенерации водорода для получения обедненного водородом синтез-газа; (ii) получают обедненный водородом синтез-газ из углеводородов, содержащих менее приблизительно 3 мол.% C_{2+} алканов; и/или (iii) не получают обедненный водородом синтез-газ посредством СРО.

Зона реакции гидролиза метилацетата 36 может представлять собой любую зону реакции, пригодную к эксплуатации для получения уксусной кислоты 65 и метанола 45А из метилацетата 35 и воды 36, и может быть задействована при любых условиях эксплуатации, подходящих для гидролиза метилацетата в метанол и уксусную кислоту.

В вариантах осуществления способ получения уксусной кислоты в рамках настоящего изобретения дополнительно включает в себя подачу, по меньшей мере, части обогащенного водородом синтез-газа 31 в установку 40 синтеза метанола для получения другого (т.е. второго) потока метанола 45В и потока продувочного газа 41, где поток продувочного газа содержит водород, CO , CO_2 и непрореагировавшие углеводороды, и где, по меньшей мере, часть потока продувочного газа 41 необязательно применяют в качестве топлива. Установка 40 синтеза метанола может включать любой подходящий реактор для синтеза метанола, известный в данной области, и может быть задействована при любых условиях реакции, известных специалистам в данной области.

В вариантах осуществления способ получения уксусной кислоты в рамках настоящего изобретения

дополнительно включает в себя: (1) подачу, по меньшей мере, части (например, первого) потока метанола 45A и/или, по меньшей мере, части другого (например, второго) потока метанола 45B в зону 50 реакции синтеза DME для получения потока DME 51B; и (2) подачу, по меньшей мере, части потока DME 51A в установку 30 карбонилирования DME.

В вариантах осуществления зона 50 реакции синтеза DME является пригодной для эксплуатации для получения DME посредством дегидратации метанола. В вариантах осуществления общепринятый реактор содержит как зону 60 реакции гидролиза метилацетата, так и зону 50 реакции синтеза DME. В вариантах осуществления, по меньшей мере, часть воды, полученной в зоне 50 реакции синтеза DME используют в качестве подаваемой воды 36 в зону 60 гидролиза метилацетата. В вариантах осуществления синтез метанола из синтез-газа 31 и дегидратация метанола (45A и/или 45B) для получения DME происходят в установке для отдельного процесса.

В вариантах осуществления полученное количество уксусной кислоты 65 превышает количество уксусной кислоты, полученное посредством иного аналогичного способа, в котором (i) используют установку для регенерации водорода для получения обедненного водородом синтез-газа; (ii) получают обедненный водородом синтез-газ из углеводородов, содержащих менее приблизительно 3 мол.% C_{2+} алканов; и/или (iii) не получают обедненный водородом синтез-газ посредством СРО.

В вариантах осуществления, таких как отображенные в варианте осуществления фиг. 2, способ, раскрытый в настоящем документе, дополнительно включает в себя получение DME из, по меньшей мере, части обедненного водородом синтез-газа 15. В вариантах осуществления способ, раскрытый в настоящем документе, дополнительно включает в себя подачу, по меньшей мере, части обедненного водородом синтез-газа 15 в реактор 70 диметилового эфира (DME) для получения выходящего потока 75 из реактора DME, содержащего DME, метанол, воду, и CO_2 .

Реактор 70 DME отличается давлением в реакторе DME, которое может быть таким же, как давление в реакторе СРО или отличаться от него. Когда давление DME превышает давление в реакции СРО, способ получения DME может дополнительно включать в себя: (1) сжатие, по меньшей мере, части обедненного водородом синтез-газа 15 с получением сжатого синтез-газа 15', где давление сжатого синтез-газа 15' приблизительно равно давлению реактора 70 DME; и (2) подачу, по меньшей мере, части сжатого синтез-газа 15' в реактор 70 DME.

Реактор 70 DME может представлять собой любой реактор, известный, как подходящий для конверсии обедненного водородом синтез-газа 15 (например, сжатого обедненного водородом синтез-газа 15') в выходящий поток из реактора DME, содержащей DME, воду, метанол и CO_2 , и может быть задействован при любых подходящих условиях эксплуатации реактора, известных в данной области. Реактор 70 DME может содержать две системы катализаторов, таким образом, в нем проводят как синтез метанола, так и дегидратацию метанола для получения DME. Способ получения DME согласно вариантам осуществления раскрытия настоящего изобретения может дополнительно включать в себя разделение, по меньшей мере части, выходящего потока из реактора 75 DME на поток 82 DME, поток 81 метанола, поток 83 воды и поток 7 CO_2 B, и необязательно рециркуляцию, по меньшей мере, части потока 81 метанола в реактор 70 DME и/или необязательно рециркуляцию, по меньшей мере, части потока 7B CO_2 в реактор 10 СРО.

В вариантах осуществления способ получения DME в рамках настоящего изобретения представляет получение количества DME 82, которое превышает количество DME, полученное посредством иного аналогичного способа, в котором (i) используют установку для регенерации H_2 для получения обедненного H_2 синтез-газа; (ii) получают обедненный H_2 синтез-газ из углеводородов, содержащих менее приблизительно 3 мол.% C_{2+} алканов; и/или (iii) не получают обедненный H_2 синтез-газ посредством СРО.

В вариантах осуществления способ, раскрытый в настоящем документе, может преимущественно проявлять усовершенствования одного или нескольких отличий способа при сравнении с общепринятыми способами.

Специалисту в данной области техники с помощью настоящего раскрытия будет понятно, что поскольку реакция СРО является экзотермической, требуется очень небольшой подвод тепла в форме сгорания топлива (например, для предварительного нагрева реагентов в реакционной смеси 5, которая подается в секцию СРО для генерации синтез-газа) при сравнении с общепринятым паровым риформингом. Как таковой, способ химического синтеза с использованием СРО обедненного водородом синтез-газа, раскрытый в настоящем документе, может преимущественно генерировать меньше CO_2 посредством сжигания топлива при сравнении с паровым риформингом.

Применение смесей реагентов СРО, содержащих высшие углеводороды и/или CO_2 , как описано в рамках настоящего изобретения, представляет высокую селективность и, таким образом увеличивает суммарную эффективность по углероду синтеза уксусной кислоты или синтеза DME по отношению к общепринятым способам. Поскольку СРО можно задействовать при более высоких давлениях, чем для общепринятых синтезов синтез-газа (например, при сухом риформинге), используемых для получения обедненного водородом синтез-газа, требования к энергопотреблению (например, энергия, требуемая для сжатия обедненного водородом синтез-газа перед последующим синтезом уксусной кислоты или синтезом DME) может быть снижена (или такое сжатие исключено) по отношению к общепринятым способам.

Способ синтеза уксусной кислоты, раскрытый в рамках настоящего изобретения, представляет по-

лучение водород-обогащенного синтез-газа 31 (например, из установки 30 карбонилирования DME), который может быть использован непосредственно для получения DME в зоне 50 реакции синтеза DME без регулирования молярного отношения H_2/CO .

Дополнительные преимущества способов метанола раскрытых в рамках настоящего изобретения, могут быть очевидными для специалиста в данной области, рассматривающего это раскрытие.

Примеры

В целом были описаны варианты осуществления, следующие ниже примеры приведены как конкретные варианты осуществления раскрытия и для демонстрации их практической реализации и преимуществ. Следует понимать, что примеры приведены лишь посредством иллюстрации и не подразумевают ограничения описания или формулы изобретения любым образом.

Пример. Способ с использованием синтез-газа был смоделирован в виде равновесного реактора в программе ASPEN, на фиг. 3 представлен график, демонстрирующий молярное отношение CO/H_2 в синтез-газе в результате СРО в качестве функции температуры реактора без ввода CO_2 в подаваемую смесь реагентов для молярных отношений CH_4/O_2 , равных 2,2 и 1,7, и давлениях, равных 40 и 100 бар, который демонстрирует молярные отношения CO/H_2 , которые могут быть получены в СРО в условиях термодинамических ограничений при различных температурах реактора 10 СРО. Фиг. 4 представляет собой график, демонстрирующий молярное отношение CO/H_2 в синтез-газе в результате СРО в качестве функции температуры реактора с вводом CO_2 в подаваемую смесь реагентов, имеющую молярное отношение CO_2/CH_4 , равное 0,5, молярные отношения CH_4/O_2 , равные 2,2 и 1,7, и давления, равные 40 и 100 бар. Фиг. 5 демонстрирует собой график CO/H_2 в синтез-газе в результате СРО в качестве функции температуры реактора с вводом CO_2 в подаваемую смесь реагентов, имеющую молярное отношение CO_2/CH_4 , равное 1, молярные отношения CH_4/O_2 , равные 2,2 и 1,7, и давления равные 40 и 100 бар.

Как видно на фиг. 3, синтез-газ, имеющий молярное отношение H_2/CO менее 2, может быть получен свыше $900^\circ C$ и при низком молярном отношении CH_4/O_2 . Из фиг. 4 и фиг. 5, очевидно, что ввод CO_2 в подаваемую смесь реагентов расширяет пределы эксплуатации СРО до более низких температур и более высоких молярных отношений CH_4/O_2 . Как отмечают в рамках настоящего изобретения, ввод CO_2 также обеспечивает увеличение эффективности использования углерода, поскольку углерод в CO_2 преобразуется в дополнительный СО. В результате СО будет получен посредством ММВТУ подаваемой смеси реагентов (например, природного газа) согласно вариантам осуществления раскрытия настоящего изобретения. Этот дополнительный СО может способствовать увеличению выработки химического продукта (например, уксусной кислоты или DME) при одинаковой скорости потока подаваемой смеси реагентов (например, природного газа). Как видно на фиг. 3-5, реактор СРО может производить обедненный водородом синтез-газ при высоких давлениях (например, не менее приблизительно 25, 30, 35, 40, 45, 50 бар), которые требуются для последующего химического синтеза (например, уксусной кислоты, DME), таким образом, снижая или устраняя необходимость сжигания обедненного водородом синтез-газа 15 перед последующим синтезом уксусной кислоты или DME.

На фиг. 6 представлен график, демонстрирующий молярное отношение CO_2 к СО (CO_2/CO) в синтез-газе в результате СРО в качестве функции температуры реактора без ввода CO_2 в подаваемые смеси реагентов, имеющих молярное отношение метана к O_2 (CH_4/O_2), равное 2,2 или 1,7, и давления, равные 40 или 100 бар. На фиг. 7 представлен график, демонстрирующий молярное отношение CO_2 к углероду (CO_2/C) в синтез-газе в результате СРО в качестве функции температуры реактора с вводом CO_2 в подаваемую смесь реагентов, имеющую молярное отношение CO_2 к метану (CO_2/CH_4) равное 0,5, молярные отношения CH_4/O_2 , равные 2,2 и 1,7, и давления, равные 40 и 100 бар.

На фиг. 8 представлен график, демонстрирующий молярное отношение СО к водороду (H_2/CO) в синтез-газе в результате СРО в качестве функции конверсии (%) и молярного отношения CO_2 к углероду (CO_2/C) в подаваемой смеси реагентов (в условных обозначениях) при давлении, равном 30 бар, и молярном отношении O_2 к углероду (O_2/C), равном 0,55. На фиг. 9 представлен график, демонстрирующий молярное отношение СО к водороду (H_2/CO) в синтез-газе в результате СРО в качестве функции конверсии (%), и молярном отношении CO_2 к углероду (CO_2/C) в подаваемой смеси реагентов (в условных обозначениях) при давлении, равном 75 бар и молярном отношении O_2 к углероду (O_2/C), равном 0,55. Как может быть видно из фиг. 8 и 9, молярное отношение CO_2/C , необходимое для обеспечения обедненного H_2 СРО синтез-газа, имеющего молярное отношение H_2/CO , равное 1, снижается по мере увеличения давления.

На фиг. 10 представлен график, демонстрирующий молярное отношение СО к водороду (H_2/CO) в синтез-газе в результате СРО в качестве функции конверсии (%) и молярного отношения углеводородов, имеющих три атома углерода (C_3) к углероду (C_3/C) в подаваемой смеси реагентов (в условных обозначениях) при давлении, равном 75 бар, молярном отношении O_2 к углероду (O_2/C), равном 0,55, и молярном отношении CO_2 к углероду (CO_2/C), равном 0,25. На фиг. 11 представлен график, демонстрирующий молярное отношение СО к водороду (H_2/CO) в синтез-газе в результате СРО в качестве функции конверсии (%) и молярного отношения углеводородов, имеющих три атома углерода (C_3) к углероду (C_3/C) в подаваемой смеси реагентов (в условных обозначениях) при давлении, равном 75 бар, молярном отношении O_2 к углероду (O_2/C), равном 0,55, и без CO_2 в подаваемой смеси реагентов.

На фиг. 12 представлен график, демонстрирующий молярное отношение СО к водороду (H_2/CO) в

синтез-газе в результате СРО в качестве функции конверсии (%) и молярного отношения углеводородов, имеющих два атома углерода (C_2), к углероду (C_2/C) в подаваемой смеси реагентов (в условных обозначениях) при давлении, равном 75 бар, молярном отношении O_2 к углероду (O_2/C), равном 0,55, и молярном отношении CO_2 к углероду (CO_2/C), равном 0,25. На фиг. 13 представлен график, демонстрирующий молярное отношение CO к водороду (H_2/CO) в синтез-газе в результате СРО в качестве функции конверсии (%) и молярного отношения углеводородов, имеющих два атома углерода (C_2) к углероду (C_2/C) в подаваемой смеси реагентов (в условных обозначениях) при давлении, равном 75 бар, молярном отношении O_2 к углероду (O_2/C), равном 0,55, и без CO_2 в подаваемой смеси реагентов.

На фиг. 14 представлен график, демонстрирующий молярное отношение CO к водороду (H_2/CO) в синтез-газе в результате СРО в качестве функции конверсии (%) и молярного отношения углеводородов, имеющих четыре атома углерода (C_4), к углероду (C_4/C) в подаваемой смеси реагентов (в условных обозначениях) при давлении, равном 75 бар, молярном отношении O_2 к углероду (O_2/C), равном 0,55, и молярном отношении CO_2 к углероду (CO_2/C), равном 0,25. Фиг. 15 представляет собой график, демонстрирующий молярное отношение CO к водороду (H_2/CO) в синтез-газе в результате СРО в качестве функции конверсии (%) и молярного отношения углеводородов, имеющих четыре атома углерода (C_4) к углероду (C_4/C) в подаваемой смеси реагентов (в условных обозначениях) при давлении, равном 75 бар, молярном отношении O_2 к углероду (O_2/C), равном 0,55, и без CO_2 в подаваемой смеси реагентов.

Как видно на фиг. 10-15, использование смесей 5 реагентов, содержащих высшие углеводороды (например, C_2 , C_3 и/или C_4) позволяет снизить количество CO_2 , используемое для достижения молярного отношения водорода к CO (H_2/CO), равного приблизительно 1, и обеспечивает получение обедненного водородом синтез-газа, имеющего молярное отношение H_2/CO , равное приблизительно 1 при более высокой конверсии углеводорода в синтез-газ.

В то время как были показаны и описаны разнообразные варианты осуществления, специалист в данной области может проделать их модификации без отступления от сущности и идей раскрытия. Варианты осуществления, описанные в рамках настоящего изобретения, являются лишь иллюстративными, и не подразумеваются как ограничительные. Множество вариаций и модификаций объекта изобретения, раскрытые в рамках настоящего изобретения, являются возможными и находятся в пределах объема раскрытия. Где числовые интервалы или ограничения установлены явным образом, такие выраженные интервалы или ограничения следует понимать, как включающие итерационные интервалы или ограничения с подобной магнитудой, попадающие в пределы явным образом установленных интервалов или ограничений (например, от приблизительно 1 до приблизительно 10 включает, 2, 3, 4 и так далее; более чем 0,10 включает 0,11, 0,12, 0,13 и так далее). Например, всякий раз, когда раскрыт числовой интервал с нижним пределом R_L и верхним пределом R_U , любое число, попадающее внутрь интервала, является конкретно раскрытым. В частности, следующие числа внутри интервала являются конкретно раскрытыми: $R = R_L + k \cdot (R_U - R_L)$, где k является переменной в интервале от 1 процента до 100 процентов с инкрементом 1 процент, т.е. k представляет собой 1 процент, 2 процента, 3 процента, 4 процента, 5 процентов, ..., 50 процентов, 51 процент, 52 процента, ..., 95 процентов, 96 процентов, 97 процентов, 98 процентов, 99 процентов или 100 процентов. Кроме того, любой числовой интервал, определенный двумя числами R , как определено выше, также конкретно раскрыт. Подразумевают, что применение термина "необязательно" по отношению к любому элементу пункта формулы изобретения означает, что рассматриваемый элемент требуется или альтернативно, не требуется. Имеется в виду, что обе альтернативы находятся в пределах объема пункта формулы изобретения. Использование более широких терминов, таких как включает в себя, включает, имеющий и так далее следует понимать, как обеспечение подтверждения для более узких терминов, таких как состоящий из, состоящий, по существу, из, составленный, по существу, из и так далее.

Соответственно, объем правовой защиты не ограничивается описанием, приведенным выше, но лишь ограничивается приведенной ниже формулой изобретения, объем притязаний которой включает все эквиваленты объекта формулы изобретения. Любой и каждый пункт формулы изобретения включен в описание как вариант осуществления настоящего раскрытия. Таким образом, формула изобретения представляет собой дополнительное описание и является добавлением к вариантам осуществления настоящего раскрытия. Обсуждение ссылки не является допущением, что она относится к предшествующему уровню техники для настоящего раскрытия, особенно любой ссылки, которая может иметь дату публикации после даты установления приоритета для настоящей заявки. Раскрытия всех патентов, патентных заявок, и публикаций, цитируемых в рамках настоящего изобретения, включены в настоящее описание посредством ссылки, в той степени, в которой они предоставляют иллюстративные, методические или другие подробности, в дополнение к подробностям, изложенным в рамках настоящего изобретения.

Дополнительное описание настоящего изобретения

Конкретные варианты осуществления, раскрытые выше, являются лишь иллюстративными, так как настоящее раскрытие может быть модифицировано и практически осуществлено различными, но эквивалентными методами, очевидными для специалистов в данной области, имеющим эффект от идей в рамках настоящего изобретения. Кроме того, не подразумеваются никакие ограничения деталей конструкции или дизайна, показанных в рамках настоящего изобретения, отличающиеся от описанных в формуле

изобретения ниже. Следовательно, очевидно, что конкретные иллюстративные варианты осуществления, раскрытые выше, могут быть изменены или модифицированы, и все такие вариации рассматриваются как входящие в объем и сущность настоящего раскрытия. Альтернативные варианты осуществления, которые являются результатом комбинирования, интегрирования и/или исключения признаков вариантов осуществления, также входят в объем раскрытия. В то время как составы и способы описаны более широкими терминами "имеющий", "включающий в себя", "содержащий" или "включающий", разнообразные компоненты или стадии, составы и способы могут также "состоять, по существу, из" или "состоять из" различных компонентов и стадий. Использование термина "необязательно" по отношению к любому элементу пункта формулы изобретения означает, что элемент требуется или альтернативно, элемент не требуется, причем обе альтернативы входят в объем пункта формулы изобретения.

Числа и интервалы, раскрытые выше, могут варьироваться некоторым количеством. Каждый раз, когда раскрыт числовой интервал с нижним пределом и верхним пределом, любое число и любой включенный интервал, попадающий в диапазон, являются конкретно раскрытыми. В частности, каждый интервал значений (в форме "от приблизительно а до приблизительно b" или эквивалентно "от приблизительно а до b" или эквивалентно "от приблизительно a-b"), раскрытый в рамках настоящего изобретения, следует понимать, как приведенные каждое число и интервал, охваченные более широким интервалом значений. Также термины в формуле изобретения имеют их доступное, обычное значение, если патентообладатель явным образом и понятно не определил их иначе. Кроме того, выражения единственного числа, используемые в формуле изобретения, определены в рамках настоящего изобретения, как означающие один или более чем один элемент, который они вводят. Если существует какой-либо конфликт по поводу применимости слова или термина в этом описании и одном или нескольких патентных или других документах, должны быть приняты определения, которые согласуются с настоящим описанием.

Варианты осуществления настоящего изобретения, раскрытые в настоящем документе, включают:

А: способ получения уксусной кислоты, включающий в себя: (а) взаимодействие посредством реакции частичного каталитического окисления (CPO) смеси реагентов CPO в реакторе CPO для получения обедненного водородом синтез-газа; где смесь реагентов CPO содержит углеводороды, O_2 и необязательно диоксид углерода (CO_2) и/или водяной пар; где углеводороды содержат не меньше, чем приблизительно 3 мол.% C_{2+} алканов; где реактор CPO содержит катализатор CPO; где обедненный водородом синтез-газ содержит водород, монооксид углерода (CO), CO_2 и непрореагировавшие углеводороды; и где обедненный водородом синтез-газ отличается молярным отношением водорода к монооксиду углерода (H_2/CO), равным от приблизительно 0,7 до приблизительно 1,3; (b) подачу, по меньшей мере, части обедненного водородом синтез-газа и диметилового эфира (DME) в установку карбонилирования DME для получения метилацетата и обогащенного водородом синтез-газа; где обогащенный водородом синтез-газ содержит водород, CO, CO_2 и непрореагировавшие углеводороды, и где обогащенный водородом синтез-газ отличается молярным отношением H_2/CO , равным от приблизительно 1,8 до приблизительно 2,2; и (с) подачу, по меньшей мере, части метилацетата и воды в зону реакции гидролиза метилацетата для получения уксусной кислоты и потока метанола;

В: способ получения уксусной кислоты, включающий в себя: (а) взаимодействие, посредством реакции CPO смеси реагентов CPO в реакторе CPO для получения обедненного H_2 синтез-газа; где смесь реагентов CPO содержит углеводороды, O_2 , и необязательно CO_2 ; где углеводороды содержат не меньше, чем приблизительно 5 мол.% C_{2+} алканов; где реактор CPO содержит катализатор CPO; где реактор CPO отличается давлением CPO; где обедненный H_2 синтез-газ содержит H_2 , CO, CO_2 и непрореагировавшие углеводороды; и где обедненный H_2 синтез-газ отличается молярным отношением H_2/CO , равным от приблизительно 0,8 до приблизительно 1,3; (b) необязательно сжатие, по меньшей мере, части обедненного H_2 синтез-газа с получением сжатого синтез-газа; (с) подачу, по меньшей мере, части обедненного H_2 синтеза-газа и/или сжатого синтез-газа и DME в установку карбонилирования DME для получения метилацетата и обогащенного H_2 синтез-газа; где установка карбонилирования DME отличается давлением карбонилирования DME; где давление обедненного H_2 синтез-газа и/или сжатого синтез-газа приблизительно равно давлению карбонилирования DME; где обогащенный H_2 синтез-газ содержит H_2 , CO, CO_2 и непрореагировавшие углеводороды, и где обогащенный H_2 синтез-газ отличается молярным отношением H_2/CO , равным от приблизительно 1,4 до приблизительно 2,2; (d) подачу, по меньшей мере, части метилацетата и воды в зону реакции гидролиза метилацетата для получения уксусной кислоты и первого потока метанола; (е) подачу, по меньшей мере, части обогащенного H_2 синтез-газа в установку синтеза метанола для получения второго потока метанола и потока продувочного газа, где поток продувочного газа содержит H_2 , CO, CO_2 и непрореагировавшие углеводороды; (f) подачу, по меньшей мере, части первого потока метанола и/или, по меньшей мере, части второго потока метанола в зону реакции синтеза DME для получения потока DME, где общепринятый реактор содержит как зону реакции гидролиза метилацетата, так и зону реакции синтеза DME; и (g) подачу, по меньшей мере, части потока DME в установку карбонилирования DME на стадии (с);

С: способ получения диметилового эфира (DME), включающий в себя: (а) взаимодействие посредством реакции частичного каталитического окисления (CPO) смеси реагентов CPO в реакторе CPO для получения обедненного водородом синтез-газа; где смесь реагентов CPO содержит углеводороды, O_2 и необязательно CO_2 и/или водяной пар; где углеводороды содержат не меньше, чем приблизительно 3

мол.% C_{2+} алканов; где реактор СРО содержит катализатор СРО; где реактор СРО отличается давлением СРО; где обедненный водородом синтез-газ содержит водород, CO, CO_2 и непрореагировавшие углеводороды; и где обедненный водородом синтез-газ отличается молярным отношением водорода к CO (H_2/CO), равным от приблизительно 0,8 до приблизительно 1,3; (b) подачу, по меньшей мере, части обедненного водородом синтез-газа в реактор DME для получения выходящего потока из реактора DME; где реактор DME отличается давлением в реакторе DME; где давление в реакции СРО и давление в реакторе DME являются одинаковыми или различными; где выходящий поток из реактора DME содержит DME, метанол, воду, и CO_2 ; (c) разделение, по меньшей мере, части выходящего потока из реактора DME на поток DME, поток метанола, поток воды и поток CO_2 ; (d) необязательно рециркуляцию, по меньшей мере, части потока метанола в реактор DME, и (e) необязательно рециркуляцию, по меньшей мере, части потока CO_2 в реактор СРО.

Каждый из вариантов осуществления настоящего изобретения А, В, и с может иметь один или несколько следующих дополнительных элементов.

Элемент 1, где углеводороды содержат метан, природный газ, газоконденсатные жидкости, сжиженный углеводородный газ (LPG), нефтяной газ, попутный газ, обогащенный газ, парафины, сланцевый газ, сланцевые жидкие среды, газ от флюид-каталитического крекинга (FCC), газы рабочих установок, газы из объектов между установками, остаточные газы, топливный газ из коллектора топливного газа или их комбинации.

Элемент 2, где C_{2+} алканы содержат этан, пропан, бутаны или их комбинации.

Элемент 3, где реактор СРО отличается по меньшей мере одним рабочим параметром СРО, выбранным из группы, состоящей из температуры смеси реагентов СРО, от приблизительно 100 до приблизительно 500°C; давления СРО, равного от приблизительно 20 бар избыточного давления до приблизительно 80 бар избыточного давления; времени контакта в реакции СРО, равного от приблизительно 0,001 миллисекунд (мс) до приблизительно 5 секунд (с); молярного отношения углерода к кислороду (C/O) в смеси реагентов СРО, равного от приблизительно 0,5:1 до приблизительно 3:1, где молярное отношение C/O относится к общему количеству молей (C) в углеводородах в смеси реагентов, деленному на общее количество молей O_2 в смеси реагентов; молярного отношения водяного пара к углероду (S/C) в смеси реагентов СРО, менее приблизительно 0,6:1, где молярное отношение S/C относится к общему количеству молей воды (H_2O) в смеси реагентов, деленному на общее количество молей углерода (C) в углеводородах в смеси реагентов; молярного отношения CO_2 к углероду (CO_2/C) в смеси реагентов СРО, не меньшего, чем приблизительно 0,5:1, где молярное отношение CO_2/C относится к общему количеству молей CO_2 в смеси реагентов, деленному на общее количество молей углерода (C) в углеводородах в смеси реагентов; и их комбинаций.

Элемент 4, в котором исключена стадия введения, по меньшей мере, части обедненного H_2 синтез-газа в установку для регенерации водорода для снижения количества H_2 в обедненном H_2 синтез-газе.

Элемент 5, где реактор СРО отличается давлением СРО; где установка карбонилирования DME отличается давлением карбонилирования DME; и где давление в реакции СРО приблизительно равно давлению карбонилирования DME.

Элемент 6, где реактор СРО отличается давлением СРО; где установка карбонилирования DME отличается давлением карбонилирования DME; где, по меньшей мере, часть обедненного H_2 синтез-газа сжимают в компрессоре с получением сжатого синтез-газа; где сжатый синтез-газ отличается давлением, которое приблизительно равно давлению карбонилирования DME; и где, по меньшей мере, часть сжатого синтез-газа подают в установку карбонилирования DME на стадии (b).

Элемент 7, где размер компрессора меньше размера компрессора, применяемого для сжатия обедненного H_2 синтез-газа согласно иному аналогичному способу, в котором (i) используют установку для регенерации H_2 для получения обедненного H_2 синтез-газа и/или (ii) получают обедненный H_2 синтез-газ из углеводородов, содержащих менее приблизительно 3 мол.% C_{2+} алканов.

Элемент 8, дополнительно включающий в себя подачу, по меньшей мере, части обогащенного H_2 синтез-газа в установку синтеза метанола для получения другого потока метанола и потока продувочного газа, где поток продувочного газа содержит H_2 , CO, CO_2 и непрореагировавшие углеводороды, и где, по меньшей мере, часть потока продувочного газа необязательно применяют в качестве топлива.

Элемент 9, дополнительно включающий в себя: (1) подачу, по меньшей мере, части потока метанола и/или, по меньшей мере, части другого потока метанола в зону реакции синтеза DME для получения потока DME; и (2) подачу, по меньшей мере, части потока DME в установку карбонилирования DME на стадии (b).

Элемент 10, где общепринятый реактор содержит как зону реакции гидролиза метилацетата, так и зону реакции синтеза DME.

Элемент 11, где количество полученной уксусной кислоты превышает количество уксусной кислоты, полученное посредством иного аналогичного способа в котором (i) используют установку для регенерации H_2 для получения обедненного H_2 синтез-газа и/или (ii) получают обедненный H_2 синтез-газ из углеводородов, содержащих менее приблизительно 3 мол.% C_{2+} алканов.

Элемент 12, где реактор СРО отличается по меньшей мере одним рабочим параметром СРО, вы-

бренным из группы, состоящей из температуры смеси реагентов СРО, от приблизительно 100°C до приблизительно 500°C; давления СРО, равного от приблизительно 25 бар избыточного давления до приблизительно 80 бар избыточного давления; времени контакта в реакции СРО, равного от приблизительно 0,001 миллисекунд (мс) до приблизительно 5 секунд (с); молярного отношения С/О в смеси реагентов СРО, равного от приблизительно 0,5:1 до приблизительно 2:1, где молярное отношение С/О относится к общему количеству молей (С) в углеводородах в смеси реагентов, деленному на общее количество молей O_2 в смеси реагентов; молярного отношения S/C в смеси реагентов СРО меньшего, чем приблизительно 0,25:1, где молярное отношение S/C относится к общему количеству молей воды в смеси реагентов, деленному на общее количество молей углерода (С) в углеводородах в смеси реагентов; молярного отношения CO_2/C в смеси реагентов СРО, не меньшего, чем приблизительно 0,5:1, где молярное отношение CO_2/C относится к общему количеству молей CO_2 в смеси реагентов, деленному на общее количество молей углерода (С) в углеводородах в смеси реагентов; и их комбинаций.

Элемент 13, дополнительно включающий в себя: (1) необязательно сжатие, по меньшей мере, части обедненного H_2 синтез-газа с получением сжатого синтез-газа, где давление сжатого синтез-газа приблизительно равно давлению в реакторе DME; и (2) подачу, по меньшей мере, части сжатого синтез-газа в реактор DME на стадии (b).

Элемент 14, где полученное количество DME превышает количество DME, полученное посредством иного аналогичного способа в котором (i) используют установку для регенерации H_2 для получения H_2 -обедненного синтез-газа и/или (ii) получают обедненный H_2 синтез-газ из углеводородов, содержащих менее приблизительно 3 мол.% C_{2+} алканов.

В то время как были продемонстрированы и описаны предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения, специалист в данной области техники может осуществить их модификации без отступления от идей раскрытия настоящего изобретения. Варианты осуществления, описанные в настоящем документе, являются лишь иллюстративными и не подразумеваются как ограничивающие. Возможными являются многие вариации и модификации настоящего изобретения, и они находятся в пределах объема притязаний настоящего изобретения.

Многочисленные другие модификации, эквиваленты, и альтернативы станут очевидными для специалистов в данной области техники, как только они полностью оценят приведенное выше раскрытие. Авторы подразумевают, что приведенная ниже формула изобретения интерпретируется, чтобы охватить все такие модификации, эквиваленты, альтернативы, где это является применимым. Соответственно, объем правовой защиты настоящего изобретения не ограничивается описанием, изложенным выше, но ограничен лишь формулой изобретения, которая следует ниже, объем притязаний которой включает все эквиваленты объекта формулы изобретения. Каждый пункт формулы изобретения включен в описание в качестве варианта осуществления настоящего изобретения. Таким образом, формула изобретения представляет собой дополнительное описание и дополнение к подробному описанию настоящего изобретения. Раскрытие всех патентов, патентных заявок и публикаций, цитируемых в настоящем документе, включены в него посредством ссылки.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения уксусной кислоты, включающий в себя:

(a) взаимодействие посредством реакции частичного каталитического окисления (СРО) смеси реагентов СРО в реакторе СРО для получения обедненного водородом синтез-газа; где смесь реагентов СРО содержит углеводороды и кислород; где углеводороды содержат не меньше чем 3 мол.% C_{2+} алканов; где реактор СРО содержит катализатор СРО; где обедненный водородом синтез-газ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода и непрореагировавшие углеводороды; и где обедненный водородом синтез-газ отличается молярным отношением водорода к монооксиду углерода (H_2/CO), равным от 0,7 до 1,3;

(b) подачу, по меньшей мере, части обедненного водородом синтез-газа и диметилового эфира (DME) в установку карбонилирования DME для получения метилацетата и обогащенного водородом синтез-газа; где обогащенный водородом синтез-газ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, и непрореагировавшие углеводороды, и где обогащенный водородом синтез-газ отличается молярным отношением H_2/CO , равным от 1,4 до 2,2; и

(c) подачу, по меньшей мере, части метилацетата и воды в зону реакции гидролиза метилацетата для получения уксусной кислоты и потока метанола.

2. Способ по п.1, где углеводороды содержат метан, природный газ, газоконденсатные жидкости, сжиженный углеводородный газ (LPG), нефтяной газ, попутный газ, обогащенный газ, парафины, сланцевый газ, сланцевые жидкие среды, газ от флюид-каталитического крекинга (FCC), газы рабочих установок, газы из объектов между установками, остаточные газы, топливный газ из коллектора топливного газа или их комбинации.

3. Способ по любому из пп.1-2, где C_{2+} алканы содержат этан, пропан, бутаны или их комбинации.

4. Способ по любому из пп.1-3, где реактор СРО отличается по меньшей мере одним рабочим пара-

метром СРО, выбранным из группы, состоящей из температуры смеси реагентов СРО, равной от 100 до 500°C; давления СРО, равного от 20 бар избыточного давления до 80 бар избыточного давления; времени контакта в реакции СРО, равного от 0,001 миллисекунд (мс) до 5 секунд (с); молярного отношения углерода к кислороду (C/O) в смеси реагентов СРО, равного от 0,5:1 до 3:1, где молярное отношение C/O относится к общему количеству молей (C) в углеводородах в смеси реагентов, деленному на общее количество молей кислорода (O₂) в смеси реагентов; молярного отношения водяного пара к углероду (S/C) в смеси реагентов СРО, менее 0,6:1, где молярное отношение S/C относится к общему количеству молей воды (H₂O) в смеси реагентов, деленному на общее количество молей углерода (C) в углеводородах в смеси реагентов; молярного отношения CO₂ к углероду (CO₂/C) в смеси реагентов СРО, равному не меньше, чем 0,5:1, где молярное отношение CO₂/C относится к общему количеству молей CO₂ в смеси реагентов, деленному на общее количество молей углерода (C) в углеводородах в смеси реагентов; и их комбинаций.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором исключена стадия введения, по меньшей мере, части обедненного водородом синтез-газа в установку для регенерации водорода для снижения количества водорода в обедненном водородом синтез-газе.

6. Способ по любому из пп.1-5, где реактор СРО отличается давлением СРО; где установка карбонилирования DME отличается давлением карбонилирования DME; и где давление в реакции СРО равно давлению карбонилирования DME.

7. Способ по любому из пп.1-6, где реактор СРО отличается давлением СРО; где установка карбонилирования DME отличается давлением карбонилирования DME; где, по меньшей мере, часть обедненного водородом синтез-газа сжимают в компрессоре с получением сжатого синтез-газа; где сжатый синтез-газ отличается давлением, которое равно давлению карбонилирования DME; и где, по меньшей мере, часть сжатого синтез-газа подают в установку карбонилирования DME на стадии (b).

8. Способ по п.7, где размер компрессора меньше размера компрессора, применяемого для сжатия обедненного водородом синтез-газа согласно иному аналогичному способу, в котором (i) используют установку для регенерации водорода для получения обедненного водородом синтез-газа и/или (ii) получают обедненный водородом синтез-газ из углеводородов, содержащих менее 3 мол.% C₂₊ алканов.

9. Способ по любому из пп.1-8, дополнительно включающий в себя подачу, по меньшей мере, части обогащенного водородом синтез-газа в установку синтеза метанола для получения другого потока метанола и потока продувочного газа, где поток продувочного газа содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода и непрореагировавшие углеводороды, и где, по меньшей мере, часть потока продувочного газа необязательно применяют в качестве топлива.

10. Способ по п.9, дополнительно включающий в себя: (1) подачу, по меньшей мере, части потока метанола и/или, по меньшей мере, части другого потока метанола в зону реакции синтеза DME для получения потока DME; и (2) подачу, по меньшей мере, части потока DME в установку карбонилирования DME на стадии (b).

11. Способ по п.10, где общепринятый реактор содержит как зону реакции гидролиза метилацетата, так и зону реакции синтеза DME.

12. Способ по любому из пп.1-11, где количество полученной уксусной кислоты превышает количество уксусной кислоты, полученное посредством иного аналогичного способа, в котором (i) используют установку для регенерации водорода для получения обедненного водородом синтез-газа и/или (ii) получают обедненный водородом синтез-газ из углеводородов, содержащих менее 3 мол.% C₂₊ алканов.

13. Способ по п.1, где смесь реагентов СРО содержит углеводороды, кислород и необязательно диоксид углерода и/или водяной пар.

14. Способ получения уксусной кислоты, включающий в себя:

(a) взаимодействие посредством реакции частичного каталитического окисления (СРО) смеси реагентов СРО в реакторе СРО для получения обедненного водородом синтез-газа; где смесь реагентов СРО содержит углеводороды и кислород; и где углеводороды содержат не меньше чем 5 мол.% C₂₊ алканов; где реактор СРО содержит катализатор СРО; где реактор СРО отличается давлением СРО; где обедненный водородом синтез-газ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода и непрореагировавшие углеводороды; и где обедненный водородом синтез-газ отличается молярным отношением водорода к монооксиду углерода (H₂/CO), равным от 0,8 до 1,3;

(c) подачу, по меньшей мере, части обедненного водородом синтез-газа и/или сжатого синтез-газа и диметилового эфира (DME) в установку карбонилирования DME для получения метилацетата и обогащенного водородом синтез-газа; где установка карбонилирования DME отличается давлением карбонилирования DME; где давление обедненного водородом синтез-газа и/или сжатого синтез-газа равно давлению карбонилирования DME; где обогащенный водородом синтез-газ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, и непрореагировавшие углеводороды, и где обогащенный водородом синтез-газ отличается молярным отношением H₂/CO, равным от 1,4 до 2,2;

(d) подачу, по меньшей мере, части метилацетата и воды в зону реакции гидролиза метилацетата для получения уксусной кислоты и первого потока метанола;

(e) подачу, по меньшей мере, части обогащенного водородом синтез-газа в установку синтеза мета-

нола для получения второго потока метанола и потока продувочного газа, где поток продувочного газа содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода и непрореагировавшие углеводороды;

(f) подачу, по меньшей мере, части первого потока метанола и/или, по меньшей мере, части второго потока метанола в зону реакции синтеза DME для получения потока DME, где общепринятый реактор содержит как зону реакции гидролиза метилацетата, так и зону реакции синтеза DME; и

(g) подачу, по меньшей мере, части потока DME в установку карбонилирования DME на стадии (с).

15. Способ по п.14, где реактор СРО отличается по меньшей мере одним рабочим параметром СРО, выбранным из группы, состоящей из температуры смеси реагентов СРО, равной от 100 до 500°C; давления СРО, равного от 25 бар избыточного давления до 80 бар избыточного давления; времени контакта в реакции СРО, равного от 0,001 миллисекунд (мс) до 5 секунд (с); молярного отношения углерода к кислороду (C/O) в смеси реагентов СРО, равного от 0,5:1 до 2:1, где молярное отношение C/O относится к общему количеству молей (C) в углеводородах в смеси реагентов, деленному на общее количество молей кислорода (O₂) в смеси реагентов; молярного отношения водяного пара к углероду (S/C) в смеси реагентов СРО, менее 0,25:1, где молярное отношение S/C относится к общему количеству молей воды (H₂O) в смеси реагентов, деленному на общее количество молей углерода (C) в углеводородах в смеси реагентов; молярного отношения CO₂ к углероду (CO₂/C) в смеси реагентов СРО, не меньшего чем 0,5:1, где молярное отношение CO₂/C относится к общему количеству молей CO₂ в смеси реагентов, деленному на общее количество молей углерода (C) в углеводородах в смеси реагентов; и их комбинаций.

16. Способ по п.14, где смесь реагентов СРО содержит углеводороды, кислород и необязательно диоксид углерода и/или водяной пар.

17. Способ по п.14, дополнительно включающий в себя (b) необязательное сжатие, по меньшей мере, части обедненного водородом синтез-газа с получением сжатого синтез-газа.

18. Способ получения диметилового эфира (DME), включающий в себя:

(a) взаимодействие посредством реакции частичного каталитического окисления (СРО) смеси реагентов СРО в реакторе СРО для получения обедненного водородом синтез-газа; где смесь реагентов СРО содержит углеводороды и кислород; где углеводороды содержат не меньше чем 3 мол.% C₂₊ алканов; где реактор СРО содержит катализатор СРО; где реактор СРО отличается давлением СРО; где обедненный водородом синтез-газ содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода и непрореагировавшие углеводороды; и где обедненный водородом синтез-газ отличается молярным отношением водорода к монооксиду углерода (H₂/CO), равным от 0,8 до 1,3;

(b) подачу, по меньшей мере, части обедненного водородом синтез-газа в реактор для получения диметилового эфира (DME) для получения выходящего потока из реактора для получения DME; где реактор для получения DME отличается давлением в реакторе для получения DME; где давление реакции СРО и давление в реакторе для получения DME являются одинаковыми или различными; где выходящий поток из реактора для получения DME содержит DME, метанол, воду и диоксид углерода;

(c) разделение, по меньшей мере, части выходящего потока из реактора для получения DME на поток DME, поток метанола, поток воды и поток диоксида углерода.

19. Способ по п.18, где углеводороды содержат метан, природный газ, газоконденсатные жидкости, сжиженный углеводородный газ (LPG), нефтяной газ, попутный газ, обогащенный газ, парафины, сланцевый газ, сланцевые жидкие среды, газ от флюид-каталитического крекинга (FCC), газы рабочих установок, газы из объектов между установками, остаточные газы, топливный газ из коллектора топливного газа или их комбинации, и где C₂₊ алканы содержат этан, пропан, бутаны или их комбинации.

20. Способ по любому из пп.18-19, где реактор СРО отличается по меньшей мере одним рабочим параметром СРО, выбранным из группы, состоящей из температуры смеси реагентов СРО, равной от 100 до 500°C; давления СРО, равного от 20 бар избыточного давления до 80 бар избыточного давления; времени контакта в реакции СРО, равного от 0,001 миллисекунд (мс) до 5 секунд (с); молярного отношения углерода к кислороду (C/O) в смеси реагентов СРО, равного от 0,5:1 до 3:1, где молярное отношение C/O относится к общему количеству молей (C) в углеводородах в смеси реагентов, деленному на общее количество молей кислорода (O₂) в смеси реагентов; молярного отношения водяного пара к углероду (S/C) в смеси реагентов СРО менее 0,6:1, где молярное отношение S/C относится к общему количеству молей воды (H₂O) в смеси реагентов, деленному на общее количество молей углерода (C) в углеводородах в смеси реагентов; молярного отношения CO₂ к углероду (CO₂/C) в смеси реагентов СРО, равного не менее 0,5:1, где молярное отношение CO₂/C относится к общему количеству молей CO₂ в смеси реагентов, деленному на общее количество молей углерода (C) в углеводородах в смеси реагентов; и их комбинаций.

21. Способ по любому из пп.18-20, в котором исключена стадия введения, по меньшей мере, части обедненного водородом синтез-газа в установку для регенерации водорода для снижения количества водорода в обедненном водородом синтез-газе.

22. Способ по любому из пп.18-21, дополнительно включающий в себя: (1) необязательно сжатие, по меньшей мере, части обедненного водородом синтез-газа с получением сжатого синтез-газа, где давление сжатого синтез-газа равно давлению в реакторе для получения DME; и (2) подачу, по меньшей мере, части сжатого синтез-газа в реактор для получения DME на стадии (b).

23. Способ по любому из пп.18-22, где полученное количество DME превышает количество DME,

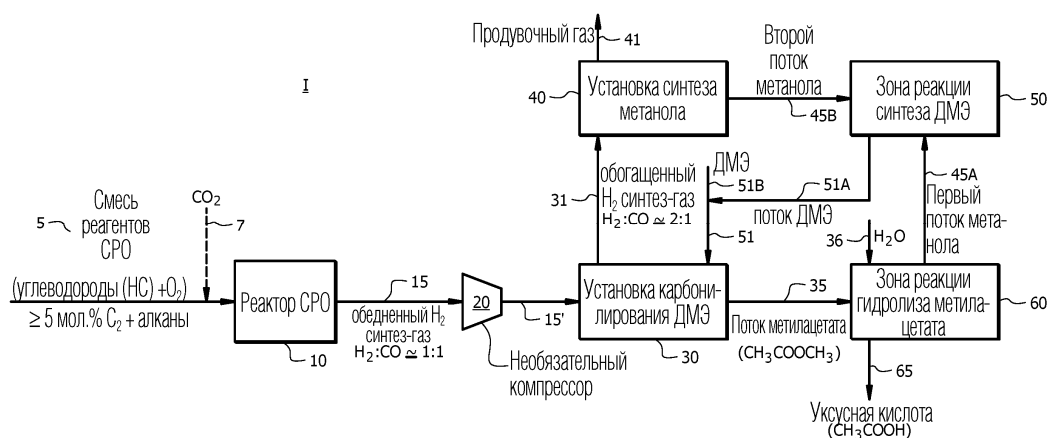
полученное посредством иного аналогичного способа, в котором (i) используют установку для регенерации водорода для получения обедненного водородом синтез-газа и/или (ii) получают обедненный водородом синтез-газ из углеводородов, содержащих менее 3 мол.% C_2 алканов.

24. Способ по п.18, где смесь реагентов СРО содержит углеводороды, кислород и необязательно диоксид углерода и/или водяной пар.

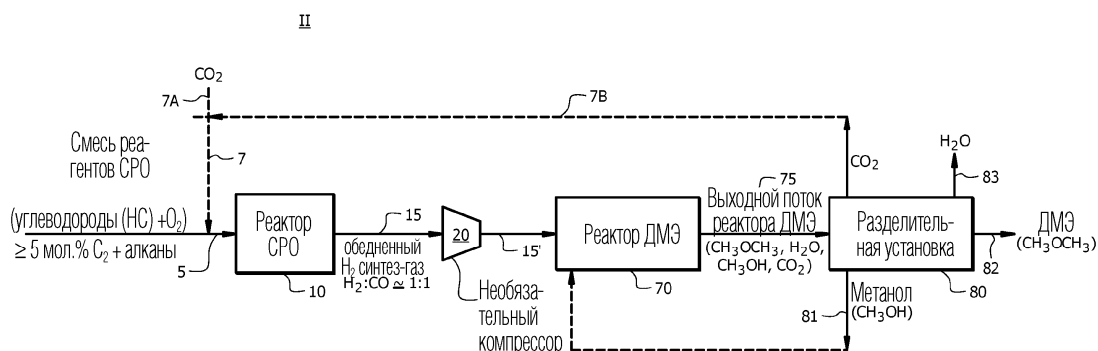
25. Способ по п.18, дополнительно включающий в себя

(d) необязательную рециркуляцию, по меньшей мере, части потока метанола в реактор для получения ДМЭ, и

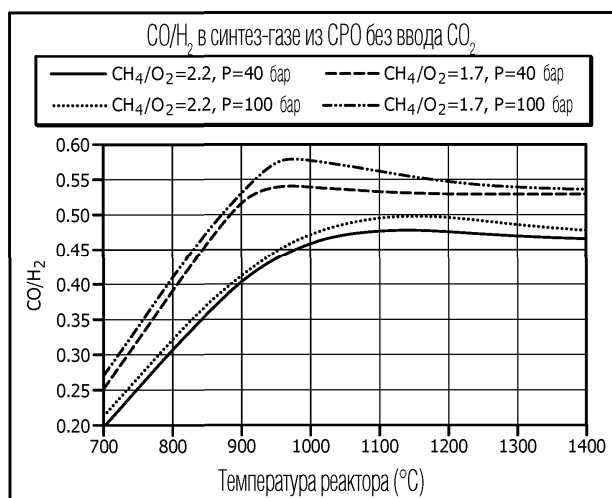
(e) необязательную рециркуляцию, по меньшей мере, части потока диоксида углерода в реактор СРО.



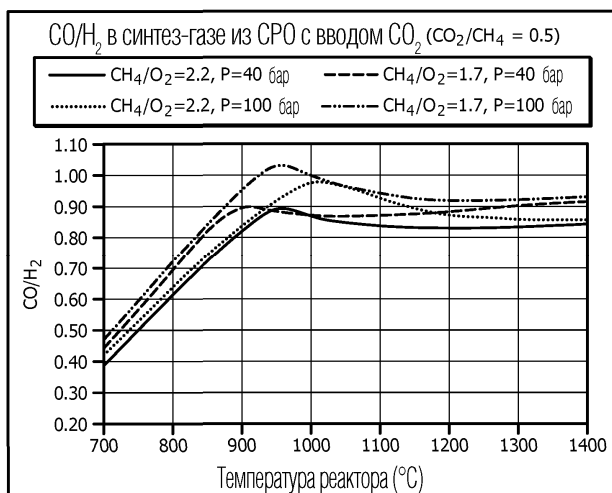
Фиг. 1



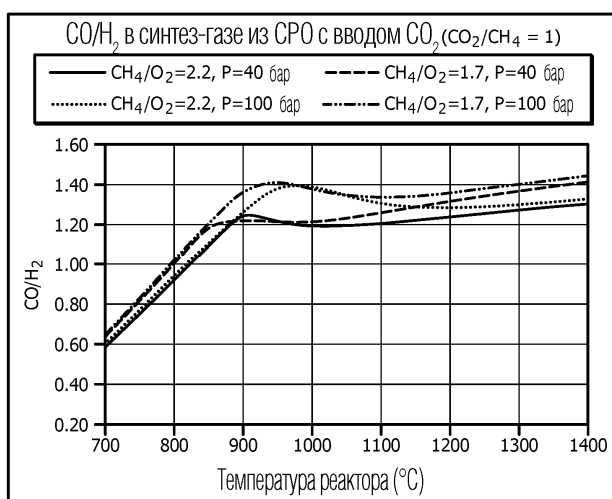
Фиг. 2



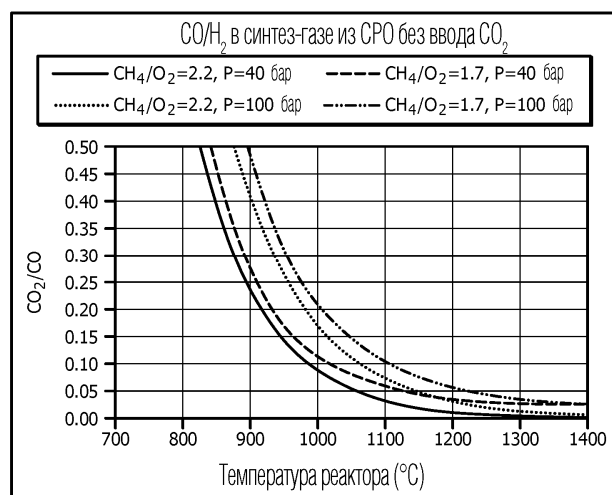
Фиг. 3



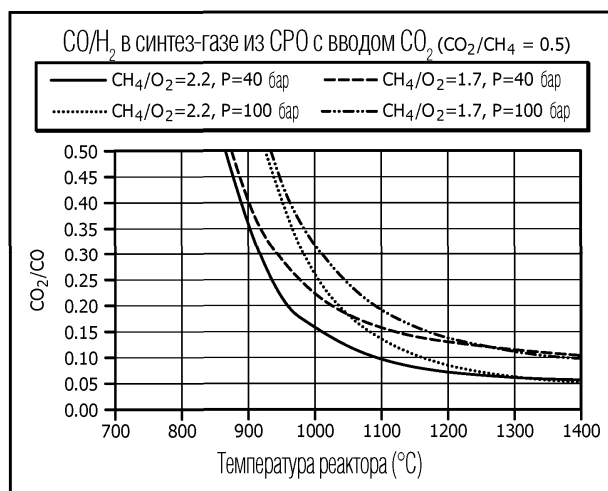
Фиг. 4



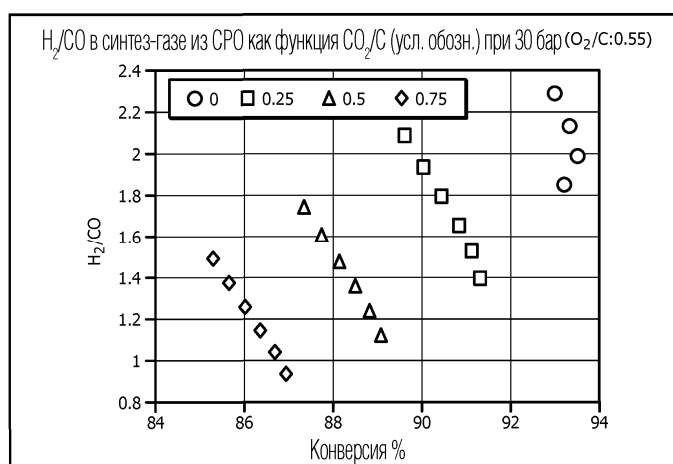
Фиг. 5



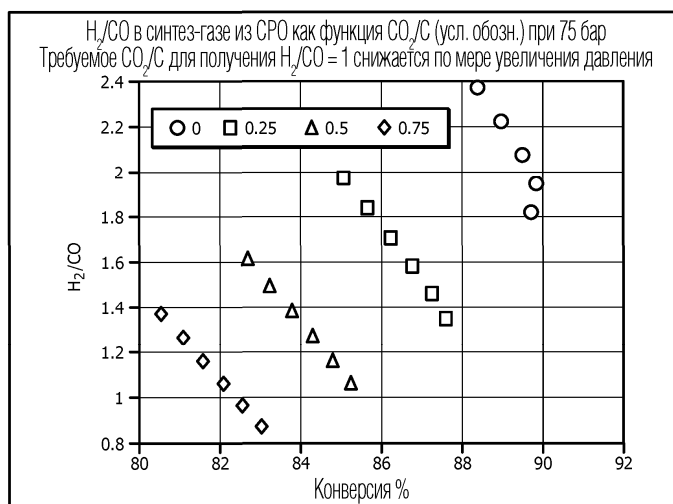
Фиг. 6



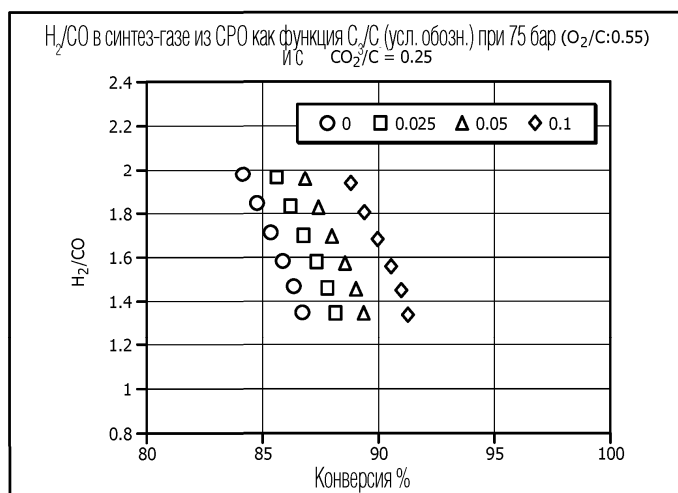
Фиг. 7



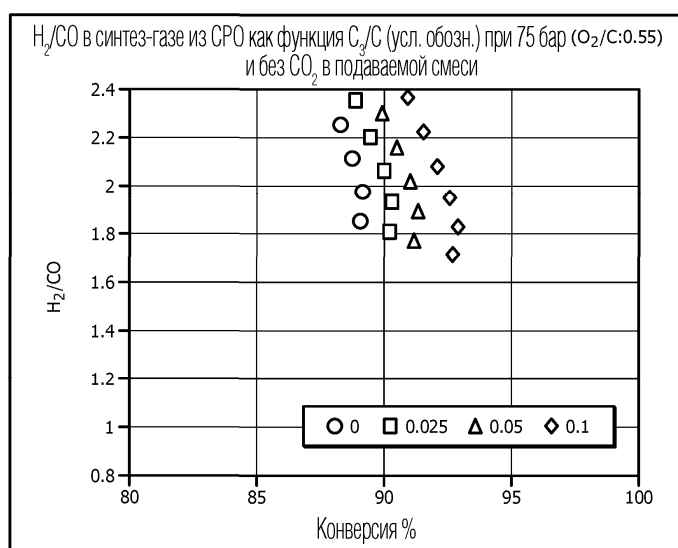
Фиг. 8



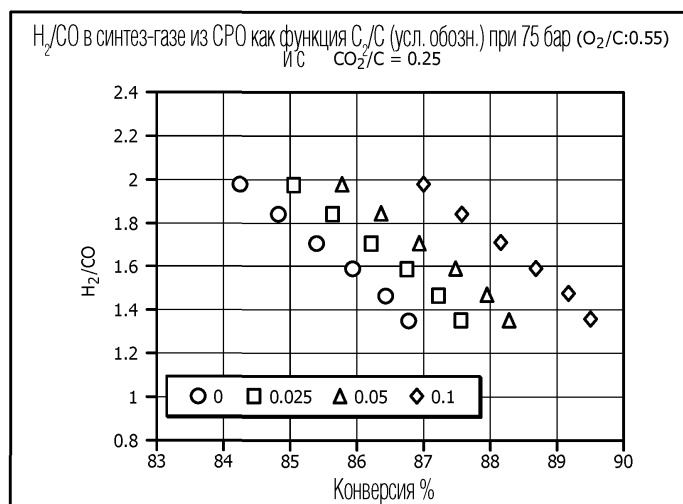
Фиг. 9



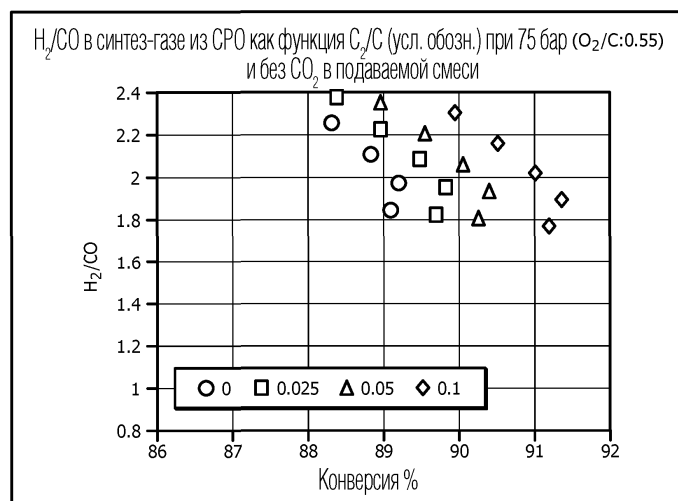
Фиг. 10



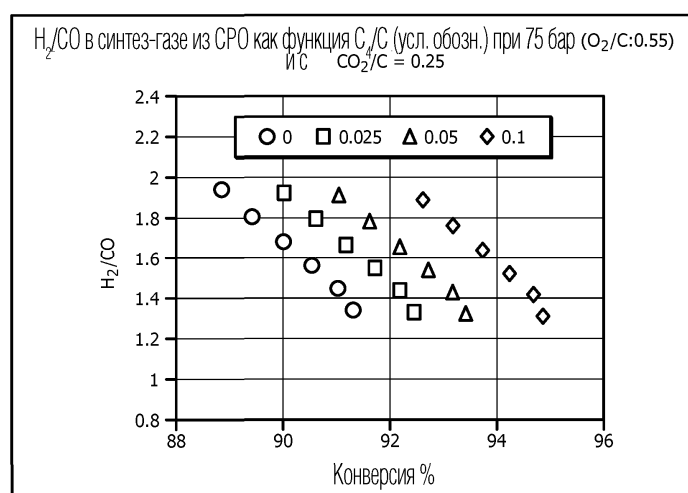
Фиг. 11



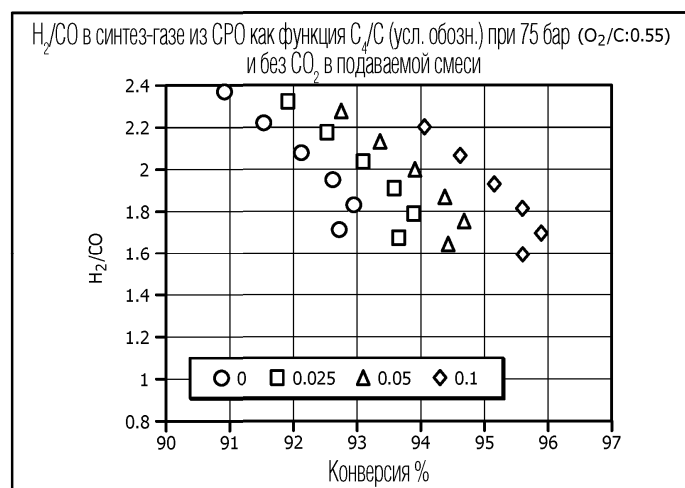
Фиг. 12



Фиг. 13



Фиг. 14



Фиг. 15

