

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **044090**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.07.21

(21) Номер заявки
202191886

(22) Дата подачи заявки
2020.01.02

(51) Int. Cl. **C07C 29/151** (2006.01)
C07C 31/04 (2006.01)
C01B 3/38 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА С БОЛЕЕ ВЫСОКОЙ УТИЛИЗАЦИЕЙ
УГЛЕРОДА ЗА СЧЕТ РЕЦИКЛА CO₂**

(31) **62/794,843**

(32) **2019.01.21**

(33) **US**

(43) **2021.10.20**

(86) **PCT/US2020/012035**

(87) **WO 2020/154075 2020.07.30**

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

(72) Изобретатель:
**Чинта Сивадинаярана (US),
Нарайанасвами Равичандер, Пант
Атул (IN)**

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

(56) **US-A1-20070282018
US-A1-20080220489
US-A1-20160060109
WO-A1-2018234971
WO-A1-2017065613**

(57) Предложен способ производства метанола, включающий (а) взаимодействие посредством реакции каталитического частичного окисления (КЧО) смеси реагентов КЧО (углеводорода, кислорода и необязательно водяного пара) в реакторе КЧО с получением синтез-газа, содержащего H₂, CO, CO₂, H₂O и непрореагировавшие углеводороды, и где реактор КЧО содержит катализатор КЧО; (b) введение синтез-газа в метанольный реактор с получением выходящего потока метанольного реактора (метанол, вода, водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды); (c) разделение выходящего потока метанольного реактора на поток сырого метанола, поток водорода, поток CO₂ и поток продувочного газа, где поток сырого метанола содержит метанол и воду, где поток продувочного газа содержит монооксид углерода и углеводороды и где поток CO₂ содержит по меньшей мере часть CO₂ выходящего потока метанольного реактора; и (d) рециркуляцию по меньшей мере части потока CO₂ в реактор КЧО.

B1

044090

044090

B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к способам производства метанола, и более конкретно к способам производства метанола из синтез-газа, произведенного путем каталитического частичного окисления углеводородов, таких как метан.

Область техники

Синтетический газ (синтез-газ) представляет собой смесь, содержащую монооксид углерода (CO) и водород (H_2), а также небольшие количества диоксида углерода (CO_2), воды (H_2O) и непрореагировавшего метана (CH_4). Синтез-газ обычно используют в качестве промежуточного продукта при производстве метанола и аммиака, а также в качестве промежуточного продукта в создании синтетической нефти для использования в качестве смазочного материала или топлива.

Синтез-газ обычно получают путем парового риформинга природного газа (паровой риформинг метана или ПРМ (SMR)), хотя для производства синтез-газа могут быть использованы другие углеводородные источники, такие как отходящие газы нефтеперерабатывающих заводов, сырье нефти, тяжелые углеводороды, каменный уголь, биомасса и др. ПРМ представляет собой эндотермический процесс и требует значительных затрат энергии для продвижения реакции. Традиционные эндотермические технологии, такие как ПРМ, дают синтез-газ с содержанием водорода, больше чем требуется для синтеза метанола. Как правило, ПРМ дает синтез-газ с отношением М, находящимся в интервале от 2,6 до 2,98, где отношение М представляет собой молярное отношение, определяемое как $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$.

В процессе автотермического риформинга (АТР (ATR)) часть природного газа сжигают в качестве топлива, чтобы продвинуть преобразование природного газа в синтез-газ, что приводит к относительно низким концентрациям водорода и относительно высоким концентрациям CO_2 . Обычные установки по производству метанола используют технологию комбинированного риформинга (КР (CR)), которая объединяет ПРМ с автотермическим риформингом (АТР (ATR)), чтобы уменьшить количество водорода, присутствующего в синтез-газе. АТР дает синтез-газ с содержанием водорода ниже содержания, требуемого для синтеза метанола. Как правило, АТР дает синтез-газ с отношением М, находящимся в интервале от 1,7 до 1,84. По технологии КР объемный расход природного газа, подаваемого на ПРМ и АТР, может быть скорректирован для достижения отношения М всего синтез-газа от 2,0 до 2,06. Кроме того, синтез-газ КР имеет содержание водорода больше, чем содержание, требуемое для синтеза метанола. Более того, ПРМ представляет собой сильно эндотермический процесс, и эндотермичность технологии ПРМ требует сжигания топлива для продвижения синтеза синтез-газа. Следовательно, технология ПРМ снижает энергоэффективность процесса синтеза метанола.

Синтез-газ также может быть произведен (не коммерческим образом) путем каталитического частичного окисления (КЧО (CPO) или КЧОк (CPOx)) природного газа. В процессе КЧО используют частичное окисление углеводородного сырья до синтез-газа, содержащего CO и H_2 . Процесс КЧО является экзотермическим, что устраняет необходимость во внешнем подведении тепла (в отличие от ПРМ). Однако состав обычно производимого синтез-газа не подходит для синтеза метанола, например, вследствие молярного отношения водорода к CO. Обычные процессы КЧО могут приводить к образованию кокса, осажденного на слое катализатора, что может также приводить к дезактивации катализатора и колебаниям давления в реакторе, затрудняя непрерывную работу реактора. Таким образом, есть продолжающаяся необходимость в развитии способов производства синтез-газа за счет КЧО.

Краткое описание чертежа

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

На чертеже изображена схема системы способа производства метанола.

Подробное описание

В изобретении описаны способы производства метанола, включающие (а) взаимодействие посредством реакции каталитического частичного окисления (КЧО), смеси реагентов КЧО в реакторе КЧО с получением синтез-газа; где смесь реагентов КЧО содержит углеводороды и кислород; где реактор КЧО содержит одну реакционную зону, причем одна реакционная зона содержит катализатор КЧО; и где синтез-газ содержит водород (H_2), монооксид углерода (CO), диоксид углерода (CO_2), воду (H_2O) и непрореагировавшие углеводороды; (б) введение по меньшей мере части синтез-газа (например, после охлаждения и удаления воды из синтез-газа и/или после регулирования давления и/или температуры синтез-газа) в метанольный реактор с получением выходящего потока метанольного реактора; где выходящий поток метанольного реактора содержит метанол, воду, водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды; (с) разделение по меньшей мере части выходящего потока метанольного реактора на поток сырого метанола, поток водорода, поток CO_2 и поток продувочного газа; где поток сырого метанола содержит метанол и воду; где поток продувочного газа содержит монооксид углерода и углеводороды; и где поток CO_2 содержит по меньшей мере часть CO_2 выходящего потока метанольного реактора; и (д) рециркуляцию по меньшей мере части потока CO_2 в реактор КЧО. Углеводороды, используемые для производства синтез-газа, могут включать метан, природный газ, сжиженный природный газ, нефтяной промысловый газ, попутный газ, обогащенный газ, парафины, сланцевый газ, сланцевые жидкости, отходящий газ флюид-каталитического крекинга (ФКК (FCC)), технологические газы нефтепереработки, ды-

мовые газы, топливный газ из коллектора топливного газа и т.п. или их комбинации.

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

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

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

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

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

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

Как используется в данном документе, термины "содержащий" (и любая форма содержания, такая как "содержат" и "содержит"), "имеющий" (и любая форма наличия, такая как "имеют" и "имеет"), "включающий" (и любая форма включения, такая как "включают" и "включает") или "состоящий из" (и любая форма составления, такая как "состоят из" и "состоит из") являются включающими и открытыми и не исключают дополнительные, неперечисленные элементы или стадии способа.

Если не определено иное, технические и научные термины, используемые в документе, имеют те же самые значения, которые обычно понимаются специалистом в данной области техники.

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

Как используется в данном документе, термины "C_x углеводороды" и "C_x" являются взаимозаменяемыми и относятся к любому углеводороду, имеющему x-число атомов углерода (C). Например, оба термина "C₄ углеводороды" и "C₄" относятся к любым углеводородам, имеющим точно 4 атома углерода, таким как n-бутан, изобутан, циклобутан, 1-бутен, 2-бутен, изобутилен, бутadiен и т.п., или их комбинациям.

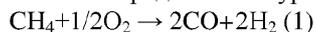
Как используется в данном документе, термин "C_{x+} углеводороды" относится к любому углеводороду, имеющему равное или больше чем x число атомов углерода (C). Например, термин "C₂₊ углеводороды" относится к любым углеводородам, имеющим 2 или больше атомов углерода, таким как этан, этилен, C₃, C₄, C₅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

Что касается фигуры, то на фигуре раскрыта система производства метанола 1000. Система производства метанола 1000 обычно включает реактор каталитического частичного окисления (КЧО или КЧОк) 100; метанольный реактор 200; газожидкостной сепаратор 300; дистилляционный узел 400; узел извлечения водорода (H₂); и сепаратор диоксида углерода (CO₂) 600. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, компоненты системы производства метанола, показанные на фигуре, могут находиться в сообщении по текучей среде друг с другом (что показано с помощью соединяющих линий, указывающих направление потока текучей среды) через любые подходящие трубопроводы (например, трубы, потоки и т.д.).

В одном аспекте способ производства метанола, описанный в изобретении, может включать стадию взаимодействия, посредством реакции КЧО, смеси реагентов КЧО 10 в реакторе КЧО 100 с получением синтез-газа (например, выходящего потока реактора КЧО 15); где смесь реагентов КЧО 10 содержит углеводороды, кислород и необязательно водяной пар; где реактор КЧО 100 содержит одну реакционную

зону, причем одна реакционная зона содержит катализатор КЧО; и где синтез-газ 15 содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода, воду и непрореагировавшие углеводороды.

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



Без намерения быть связанными какой-либо теорией следует отметить, что могут иметь место побочные реакции наряду с реакцией КЧО, изображенной в уравнении (1); и такие побочные реакции могут давать диоксид углерода (CO_2) и воду (H_2O), например, за счет сгорания углеводородов, что представляет собой экзотермическую реакцию. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, и без намерения быть связанными какой-либо теорией, реакция КЧО, представленная уравнением (1), может давать синтез-газ с молярным отношением водорода к монооксиду углерода (H_2/CO), имеющим теоретический стехиометрический предел 2,0. Без намерения быть связанными с какой-либо теорией следует отметить, что теоретический стехиометрический предел 2,0 для молярного отношения H_2/CO означает, что реакция КЧО, представленная уравнением (1), дает 2 моль H_2 на каждый 1 моль CO , то есть, молярное отношение H_2/CO (2 моль $\text{H}_2/\text{моль CO}$) - 2. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, теоретический стехиометрический предел 2,0 для молярного отношения H_2/CO в реакции КЧО практически не может быть достигнут, так как реагенты (например, углеводороды, кислород), а также продукты (например, H_2 , CO) подвергаются побочным реакциям в условиях, используемых для реакции КЧО. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, и без намерения быть связанными какой-либо теорией, в присутствии кислорода CO и H_2 могут быть окислены до CO_2 и H_2O , соответственно. Относительные количества (например, состав) CO , H_2 , CO_2 и H_2O могут быть дополнительно изменены за счет смещения равновесия реакции конверсии водяного газа (WGS), что будет обсуждено более подробно позднее. Побочные реакции, которые могут иметь место в реакторе КЧО 100, могут оказывать прямое воздействие на отношение M произведенного синтез-газа, где отношение M представляет собой молярное отношение, определяемое как $(\text{H}_2 - \text{CO}_2)/(\text{CO} + \text{CO}_2)$. При отсутствии любой побочной реакции (теоретически), реакция КЧО, представленная уравнением (1), приводит к синтез-газу с отношением M 2,0. Однако наличие побочных реакций (на практике) снижает H_2 и повышает CO_2 , что приводит к синтез-газу с отношением M ниже 2,0.

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

Кроме того, без намерения быть связанными с какой-либо теорией следует отметить, что реакция КЧО довольно устойчива к химическому отравлению, и как таковая она позволяет использовать широкий спектр углеводородного сырья, включая некоторое серосодержащее углеводородное сырье; это в некоторых случаях может увеличить срок службы катализатора и производительность. Напротив, традиционные процессы АТР имеют более жесткие требования по сырью, например, с точки зрения содержания примесей в сырье (например, сырье для АТР подвергают десульфуризации), а также углеводородного состава (например, в АТР преимущественно используют CH_4 -обогащенное сырье).

В одном аспекте углеводороды, подходящие для использования в реакции КЧО, описанной в данном документе, могут включать метан (CH_4), природный газ, сжиженный природный газ, нефтяной промысловый газ, попутный газ, обогащенный газ, парафины, сланцевый газ, сланцевые жидкости, отходящий газ флюид-каталитического крекинга (ФКК), технологические газы нефтепереработки, дымовые газы, топливный газ из коллектора топливного газа и т.п. или их комбинации. Углеводороды могут включать любой подходящий углеводородный источник и могут содержать C_1 - C_6 -углеводороды, а также некоторые более тяжелые углеводороды.

В одном аспекте смесь реагентов КЧО 10 может содержать природный газ. Как правило, природный газ состоит преимущественно из метана, но также может содержать этан, пропан и более тяжелые углеводороды (например, изобутан, н-бутан, изо-пентан, н-пентан, гексаны и др.), а также очень небольшие количества азота, кислорода, диоксида углерода, соединений серы и/или воды. Природный газ может быть предоставлен из ряда источников, включая, но без ограничения ими, газовые месторождения, нефтяные месторождения, угольные месторождения, месторождения гидравлического разрыва пласта, биомассу, газ из органических отходов и т.п., или их комбинации. В некоторых аспектах смесь реагентов КЧО 10 может содержать CH_4 и O_2 .

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

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

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

Кислород, используемый в смеси реагентов КЧО 10, может содержать 100% кислорода (по существу чистый O_2), кислород-газ (который может быть получен посредством процесса мембранного разделения), технический кислород (который может содержать некоторое количество воздуха), обогащенный кислородом воздух, кислородсодержащие газообразные соединения (например, NO), кислородсодержащие смеси (например, O_2/CO_2 , $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$), генераторы окси-радикалов (например, CH_3OH , CH_2O), генераторы гидроксильных радикалов и т.п., или их комбинации.

В одном аспекте смесь реагентов КЧО 10 может характеризоваться молярным отношением углерода к кислороду (C/O) приблизительно меньше чем 3:1, или же приблизительно меньше чем 2,6:1, или же приблизительно меньше чем 2,4:1, или же приблизительно меньше чем 2,2:1, или же приблизительно меньше чем 2:1, или же приблизительно меньше чем 1,9:1, или же равным или больше чем приблизительно 2:1, или же равным или больше чем приблизительно 2,2:1, или же равным или больше чем приблизительно 2,4:1, или же равным или больше чем приблизительно 2,6:1, или же приблизительно от 0,5:1 до 3:1, или же приблизительно от 0,7:1 до 2,5:1, или же приблизительно от 0,9:1 до 2,2:1, или же приблизительно от 1:1 до 2:1, или же приблизительно от 1,1:1 до 1,9:1, или же приблизительно от 2:1 до 3:1, или же приблизительно от 2,2:1 до 3:1, или же приблизительно от 2,4:1 до 3:1, или же приблизительно от 2,6:1 до 3:1, где молярное отношение C/O относится к всем молям углерода (C) углеводородов в смеси реагентов, поделенным на все моли кислорода (O_2) в смеси реагентов.

Например, когда единственным источником углерода в смеси реагентов КЧО 10 является CH_4 , молярное отношение CH_4/O_2 является таким же, как и молярное отношение C/O . В качестве другого примера, когда смесь реагентов КЧО 10 содержит другие источники углерода помимо CH_4 , такие как этан (C_2H_6), пропан (C_3H_8), бутаны (C_4H_{10}) и др., молярное отношение C/O учитывает моли углерода в каждом компоненте (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 т.д.). Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, молярное отношение C/O в смеси реагентов КЧО 10 может быть скорректировано вместе с другими технологическими параметрами реактора (например, температурой, давлением, скоростью потока и др.) для получения синтез-газа с желаемым составом (например, синтез-газа с желаемым молярным отношением H_2/CO). Молярное отношение C/O в смеси реагентов КЧО может быть скорректировано, чтобы обеспечить пониженное количество непрореагировавших углеводородов в синтез-газе. Молярное отношение C/O в смеси реагентов КЧО 10 может быть скорректировано на основании температуры выходящего потока КЧО, чтобы понизить (например, минимизировать) содержание непрореагировавших углеводородов произведенного синтез-газа. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, молярное отношение C/O может быть скорректировано вместе с другими техноло-

гическими параметрами реактора (например, температурой, давлением, скоростью потока и др.), чтобы обеспечить синтез-газ желаемого состава (например, синтез-газ с желаемым молярным отношением H_2/CO).

Смесь реагентов КЧО 10 также может содержать водяной пар, и отношение водяного пара к углероду в смеси реагентов будет обсуждено более подробно ниже.

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

В одном аспекте катализаторы КЧО, приемлемые для использования в настоящем изобретении, могут представлять собой катализаторы на подложке и/или катализаторы без подложки. В некоторых аспектах катализаторы на подложке могут содержать подложку, где подложка может быть каталитически активной (например, подложка может катализировать реакцию КЧО). Например, каталитически активная подложка может включать металлическую ткань или проволочную сетку (например, Pt ткань или проволочную сетку); каталитически активный металлический монолитный катализатор; и др. В других аспектах катализаторы на подложке могут содержать подложки, где подложка может быть каталитически неактивной (например, подложка не может катализировать реакцию КЧО), такие как SiO_2 , карбид кремния (SiC), оксид алюминия, каталитически неактивная монолитная подложка; и др. В еще одних аспектах катализаторы на подложке могут содержать каталитически активную подложку и каталитически неактивную подложку.

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

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

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

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

В одном аспекте реактор КЧО, подходящий для использования в настоящем изобретении (например, реактор КЧО 100), может включать трубчатый реактор, проточный реактор непрерывного действия, изотермический реактор, адиабатический реактор, реактор с неподвижным слоем, реактор с псевдооживленным слоем, реактор с барботажным слоем, реактор с циркуляционным слоем, реактор с кипящим слоем, реактор типа ротационной печи и т.п., или их комбинации.

В одном аспекте реактор КЧО 100 содержит одну реакционную зону (в отличие от множества реакционных зон). Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, в способе производства метанола, раскрытом в изобретении, используют одноступенчатый процесс (который протекает в одной реакционной зоне) для производства синтез-газа (в отличие от многоступенчатого процесса производства синтез-газа, где многоступенчатый процесс протекает в двух или более реакционных зонах). В одном аспекте способ производства метанола, раскрытый в изобретении, исключает использование многоступенчатого процесса производства синтез-газа. Кроме того, как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, синтез-газ 15, извлеченный из реактора КЧО 100, не подвергают в дальнейшем дополнительному окислению или частичному окислению; и синтез-газ 15, извлеченный из реактора КЧО 100, приемлем для введения в метанольный реактор 200 без необходимости подвергать его дополнительному окислению или частичному окислению.

В некоторых аспектах реактор КЧО 100 может быть охарактеризован по меньшей мере одним рабочим параметром КЧО, выбранным из группы, включающей температуру реактора КЧО (например, температуру слоя катализатора КЧО); температуру подачи КЧО (например, температуру смеси реагентов КЧО), целевую температуру выходящего потока КЧО; давление КЧО (например, давление в реакторе КЧО); время контакта КЧО (например, время контакта в реакторе КЧО); молярное отношение С/О в смеси реагентов КЧО; молярное отношение водяного пара к углероду (П/С) в смеси реагентов КЧО, где молярное отношение П/С означает общее количество моль воды (H_2O) в смеси реагентов, поделенное на общее количество моль углерода (С) углеводородов в реакционной смеси; и их комбинации. Применительно к настоящему описанию температура выходящего потока КЧО представляет собой температуру синтез-газа (например, выходящего потока синтез-газа), измеренную в точке, где синтез-газ покидает реактор КЧО (реактор КЧО 100), например, температуру синтез-газа, измеренную на выходе из реактора КЧО, температуру выходящего потока синтез-газа, температуру выхода выходящего потока синтез-газа. Применительно к настоящему описанию температура выходящего потока КЧО (например, целевая температура выходящего потока КЧО) считается рабочим параметром. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, выбор рабочих параметров для реактора КЧО, таких как температура подачи КЧО, давление КЧО, время контакта КЧО, молярное соотношение С/О в смеси реагентов КЧО, молярное отношение П/С в смеси реагентов КЧО и т.д., определяет температуру выходящего потока реактора КЧО (например, синтез-газа), а также состав выходящего потока реактора КЧО (например, синтез-газа). Кроме того, как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, мониторинг температуры выходящего потока КЧО может обеспечить обратную связь для изменения других рабочих параметров (например, температуры подачи КЧО, давления КЧО, времени контакта КЧО, молярного отношения С/О в смеси реагентов КЧО, молярного отношения П/С в смеси реагентов КЧО и т.д.) по мере необходимости, чтобы температура выходящего потока КЧО совпадала с целевой температурой выходящего потока КЧО. Более того, как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, целевая температура вытекающего потока КЧО представляет собой желаемую температуру выходящего потока КЧО, а температура выходящего потока КЧО (например, измеренная температура выходящего потока КЧО, фактическое значение температуры выходящего потока КЧО) может совпадать или не совпадать с целевой температурой выходящего потока КЧО. В аспектах, где температура выходящего потока КЧО отличается от целевой температуры выходящего потока КЧО, один или несколько рабочих параметров КЧО (например, температуру подачи КЧО, давление КЧО, время контакта КЧО, молярное отношение С/О в смеси реагентов КЧО, молярное отношение П/С в смеси реагентов КЧО и т.д.) можно регулировать (например, менять), чтобы температура выходящего потока КЧО соответствовала (например, была такой же, совпадала с) целевой температуре выходящего потока КЧО. Реактор КЧО 100 может работать при любых подходящих рабочих параметрах, которые могут обеспечить синтез-газ желаемого состава (например, синтез-газ с желаемым молярным отношением H_2/CO).

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

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

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

Реактор КЧО 100 может работать при любом подходящем температурном режиме, который может обеспечить синтез-газ желаемого состава (например, синтез-газ с желаемым молярным отношением

H_2/CO). Реактор КЧО 100 может работать в адиабатических условиях, неадиабатических условиях, изотермических условиях, почти изотермических условиях и т.д. Применительно к настоящему описанию термин "неадиабатические условия" относится к условиям процесса, при которых реактор подвергается внешнему теплообмену или теплопередаче (например, реактор нагревают или реактор охлаждают), что может представлять собой прямой теплообмен и/или непрямой теплообмен. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, термины "прямой теплообмен" и "непрямой теплообмен" известны специалисту в данной области техники. Напротив, термин "адиабатические условия" относится к условиям процесса, при которых реактор не подвергается внешнему теплообмену (например, реактор не нагревают или реактор не охлаждают). Как правило, внешний теплообмен подразумевает внешнюю систему теплообмена (например, систему охлаждения, систему обогрева), которая требует ввода и/или вывода энергии. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, внешняя теплопередача также может быть результатом теплопотерь из слоя катализатора (или реактора) из-за радиационной теплопередачи, теплопроводности, конвекционной теплопередачи и т.п., или их комбинаций. Например, слой катализатора может участвовать в теплообмене с внешней средой и/или с зонами реактора перед слоем и/или после слоя катализатора.

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

Кроме того, применительно к настоящему описанию термин "изотермические условия" относится к условиям процесса (например, рабочим параметрам КЧО), эффективным для получения синтез-газа желаемого состава (например, с желаемым молярным отношением H_2/CO , желаемым содержанием CO_2 и т.д.), где изотермические условия включают изменение температуры приблизительно меньше чем на $\pm 10^\circ C$ по всему реактору и/или слою катализатора.

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

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

Кроме того, применительно к настоящему описанию термин "почти изотермические условия" относится к условиям процесса (например, рабочим параметрам КЧО), эффективным для получения синтез-газа желаемого состава (например, с желаемым молярным отношением H_2/CO , желаемым содержанием CO_2 и т.д.), при этом почти изотермические условия включают изменение температуры приблизительно меньше чем на $\pm 100^\circ C$ по всему реактору и/или слою катализатора.

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

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

Реактор КЧО 100 может быть охарактеризован давлением КЧО (например, давлением реактора, из-

меренным при выходе или выпуске из реактора), равным или больше чем приблизительно 1 бар (изб.), или же равным или больше чем приблизительно 10 бар (изб.), или же равным или больше чем приблизительно 20 бар (изб.), или же равным или больше чем приблизительно 25 бар (изб.), или же равным или больше чем приблизительно 30 бар (изб.), или же равным или больше чем приблизительно 35 бар (изб.), или же равным или больше чем приблизительно 40 бар (изб.), или же равным или больше чем приблизительно 50 бар (изб.), или же меньше чем приблизительно 30 бар (изб.), или же меньше чем приблизительно 25 бар (изб.), или же меньше чем приблизительно 20 бар (изб.), или же меньше чем приблизительно

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

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

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

Все раскрытые в изобретении рабочие параметры КЧО применимы во всех раскрытых в изобретении вариантах, если не указано иное. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, каждый рабочий параметр КЧО может быть скорректирован для получения желаемого качества синтез-газа, такого как синтез-газ желаемого состава (например, синтез-газ с желаемым молярным отношением H_2/CO). Например, рабочие параметры КЧО могут быть скорректированы, чтобы обеспечить пониженное содержание CO_2 в синтез-газе. В качестве другого примера, рабочие параметры КЧО могут быть отрегулированы для обеспечения повышенного содержания H_2 в синтез-газе. В качестве еще одного примера, рабочие параметры КЧО могут быть скорректированы для получения пониженного содержания непрореагировавших углеводородов (например, непрореагировавшего CH_4) в синтез-газе.

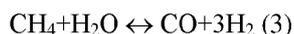
Когда присутствует избыток углеводородов (например, метана), часть углеводородов может подвергаться реакции термического разложения, например, как представлено уравнением (2):



Реакция разложения углеводородов, таких как метан, усиливается при повышенных температурах и повышает содержание водорода в синтез-газе 15. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания и без намерения быть связанными какой-либо теорией, хотя процентное содержание углеводородов в смеси реагентов КЧО 10, которая подвергается реакции разложения (например, реакции разложения, представленной уравнением (2)), растет с увеличением молярного отношения C/O в смеси реагентов КЧО 10, часть углеводородов может подвергаться реакции разложения до углерода (C) и H_2 даже при относительно низких молярных отношениях C/O в смеси реагентов КЧО 10 (например, молярном отношении C/O в смеси реагентов КЧО 10 приблизительно меньше чем 2:1). Углерод, образующийся при разложении углеводородов, например, как представлено уравнением (2), может оседать на катализаторе КЧО в виде кокса.

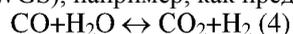
В одном аспекте смесь реагентов КЧО 10 может дополнительно содержать разбавитель, такой как вода и/или водяной пар. Реактор КЧО 100 может работать при любых подходящих рабочих параметрах, которые могут давать синтез-газ желаемого состава (например, синтез-газ с желаемым молярным отношением H_2/CO); например, реактор КЧО 100 может работать с введением воды и/или водяного пара в реактор КЧО 100.

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



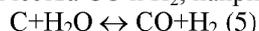
В одном аспекте разбавитель, содержащий воду и/или водяной пар, может повышать содержание водорода в получаемом синтез-газе (например, в синтез-газе 15). Например, в аспектах, где смесь реагентов КЧО 10 включает разбавитель воду и/или водяной пар, полученный синтез-газ (например, синтез-газ 15) может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

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

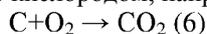


Реакция WGS может повышать молярное отношение H_2/CO в синтез-газе 15.

Когда в реакторе присутствует углерод (например, кокс; С, образующийся в результате реакции разложения, представленной уравнением (2)), разбавить вода и/или водяной пар может реагировать с углеродом и давать дополнительные количества СО и H_2 , например, как представлено уравнением (5):



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



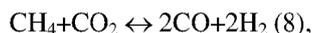
Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, хотя химические реакции, представленные уравнениями (5) и (6), могут потреблять первую порцию углерода, полученного в реакторе КЧО, вторая порция углерода может быть осаждена в виде кокса на катализаторе КЧО.

Кроме того, CO_2 может реагировать с углеродом (например, с коксом; С, образующимся в результате реакции разложения, представленной уравнением (2)), например, как представлено уравнением (7):



тем самым уменьшая количество кокса, осажденного на катализаторе КЧО. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, хотя реакции, представленные уравнениями (4) и (6), могут давать CO_2 в реакторе КЧО 100 такой CO_2 может не полностью предупреждать осаждение кокса на катализаторе КЧО частично из-за CO_2 , участвующего в реакциях, отличных от реакции, представленной уравнением (7).

Например, CO_2 может реагировать с метаном в реакции сухого риформинга, например, как представлено уравнением (8):



тем самым увеличивая количество СО и H_2 в получаемом синтез-газе (например, синтез-газе 15). Без намерения быть связанными с какой-либо теорией следует отметить, что, реакция сухого риформинга (например, представленная уравнением (8)), является эндотермической реакцией. Сухой риформинг может отводить часть технологического тепла (например, тепла от экзотермической реакции КЧО, например, представленной уравнением (1)).

В одном аспекте реактор КЧО 100 может работать при почти изотермических условиях, где почти изотермические условия включают изменение температуры приблизительно меньше чем на $\pm 100^\circ\text{C}$ по всему реактору КЧО и/или слою его катализатора, где слой катализатора содержит катализатор КЧО, и где одна реакционная зона содержит слой катализатора. В одном аспекте реактор КЧО 100 может работать при изотермических условиях, где изотермические условия включают изменение температуры приблизительно меньше чем на $\pm 10^\circ\text{C}$ по всему реактору КЧО и/или слою его катализатора, где слой катализатора содержит катализатор КЧО, и где одна реакционная зона содержит слой катализатора. В некоторых аспектах почти изотермические условия и/или изотермические условия могут быть обеспечены за счет отведения технологического тепла из реактора КЧО 100. В таких аспектах отведение тепла из реактора КЧО 100 может включать отведение тепла посредством эндотермической реакции сухого риформинга (например, представленной уравнением (8)) между диоксидом углерода и метаном.

В одном аспекте реактор КЧО 100 может работать при молярном отношении водяного пара к углероду (П/С) в смеси реагентов КЧО приблизительно меньше чем 2,4:1, или же приблизительно меньше чем 2:1, или же приблизительно меньше чем 1,5:1, или же приблизительно меньше чем 1:1, или же приблизительно меньше чем 0,8:1, или же приблизительно от 0,01:1 до менее чем 2,4:1, или же приблизительно от 0,05:1 до 2:1, или же приблизительно от 0,1:1 до 1,5:1, или же приблизительно от 0,15:1 до 1:1 или, с другой стороны, приблизительно от 0,2:1 до 0,8:1, где молярное отношение П/С означает общее количество моль воды (H_2O) в смеси реагентов, поделенное на общее количество моль углерода (С) углеводородов в смеси реагентов. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, водяной пар, который вводят в реактор для использования в качестве разбавите-

ля в реакции КЧО, раскрытой в изобретении, присутствует в значительно меньших количествах, чем водяной пар, используемый в процессах парового риформинга (например, ПРМ), и, как таковой, способ получения синтез-газа, раскрытый в данном документе, может давать синтез-газ с меньшими количествами водорода по сравнению с количествами водорода в синтез-газе, полученном посредством парового риформинга.

Молярное отношение П/С в смеси реагентов КЧО 10 может быть отрегулировано на основании желаемой температуры выходящего потока КЧО (например, целевой температуры выходящего потока КЧО), чтобы увеличить (например, максимизировать) содержание H_2 в полученном синтез-газе. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, реакция (3), которая потребляет водяной пар в реакторе КЧО 100, является предпочтительной по сравнению с реакцией конверсии водяного газа (WGS) (4) в реакторе КЧО 100, поскольку реакция (3) позволяет увеличить содержание H_2 в полученном синтез-газе, а также отношение М полученного синтез-газа, где отношение М представляет собой молярное отношение, определяемое как $(H_2 - CO_2)/(CO + CO_2)$.

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

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

Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, введение воды и/или водяного пара в реактор КЧО 100 может приводить к увеличению количества непрореагировавших углеводородов в синтез-газе 15. Кроме того, как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, в процессах производства метанола обычно допускаются ограниченные количества непрореагировавших углеводородов в синтез-газе.

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

В одном аспекте синтез-газ 15 может иметь содержание CO_2 приблизительно меньше чем 5 мол.%, или же приблизительно меньше чем 4 мол.%, или же приблизительно меньше чем 3 мол.%, или же приблизительно меньше чем 2 мол.%, или же приблизительно меньше чем 1 мол.%, или же приблизительно от 0,1 до 5 мол.%, или же приблизительно от 0,25 до 4 мол.%, или, с другой стороны, приблизительно от 0,5 до 3 мол.% Синтез-газ 15 преимущественно может быть произведен с содержанием CO_2 приблизительно меньше чем 5 мол.%, хотя CO_2 (например, поток CO_2 13) вводят в реактор КЧО 100. Довольно низкое содержание CO_2 в синтез-газе 15 может приводить к потоку сырого метанола 40, имеющему довольно низкое содержание воды (например, приблизительно меньше чем 10 мас.%, или же приблизительно меньше чем 8 мас.%, или же приблизительно меньше чем 6 мас.%, или же приблизительно меньше чем 4 мас.%, или же приблизительно меньше чем 3 мас.%, или же приблизительно меньше чем 2 мас.% или, с другой стороны, приблизительно меньше чем 1 мас.% из расчета на общую массу потока сырого метанола 40). Преимущества довольно низкого содержания CO_2 в синтез-газе 15 и/или довольно низкого содержания воды в потоке сырого метанола 40 описаны более подробно в находящихся на одновременном рассмотрении предварительных заявках на патент США № 62/794783, поданной 21 января 2019 г. под названием "Methanol Production Process", и № 62/787598, поданной 2 января 2019 г. под названием "Methanol Production Process", каждая из которых включена в данный документ посредством ссылки во всей полноте.

В одном аспекте синтез-газ 15 может быть извлечен из реактора КЧО 100, причем синтез-газ 15 содержит водород, монооксид углерода, воду, диоксид углерода и непрореагировавшие углеводороды.

В некоторых аспектах синтез-газ 15 (например, после охлаждения и удаления воды из синтез-газа и/или после регулирования давления и/или температуры синтез-газа) может быть использован в последующем процессе (например, при производстве метанола) без дополнительной переработки для повышения содержания водорода в синтез-газе 15 (например, синтез-газ 15 дополнительно не перерабатывают, чтобы повысить содержание водорода). Синтез-газ 15, раскрытый в изобретении, может быть охарактеризован молярным отношением H_2/CO приблизительно больше чем 1,7, или же приблизительно больше чем 1,8, или же приблизительно больше чем 1,9, или же приблизительно больше чем 2,0, или же прибли-

зительно больше чем 2,1. В некоторых аспектах синтез-газ 15, раскрытый в данном документе, можно охарактеризовать молярным отношением H_2/CO приблизительно от 1,7 до 2,3, или же приблизительно от 1,8 до 2,2 или, с другой стороны, приблизительно от 1,9 до 2,1.

В одном аспекте синтез-газ 15 может быть охарактеризован молярным отношением M приблизительно от 1,2 до 1,8, или же приблизительно от 1,6 до 1,78 или, с другой стороны, приблизительно от 1,7 до 1,78, где отношение M представляет собой молярное отношение, определяемое как $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$.

В других аспектах синтез-газ 15 может быть дополнительно переработан перед использованием синтез-газа 15 в последующем процессе, таком как производство метанола. Синтез-газ 15 может быть переработан, чтобы обогатить его по содержанию водорода, например, путем введения в контакт синтез-газа 15 с дополнительным (например, добавочным) водородом (например, с потоком водорода 51).

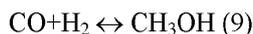
Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, хотя синтез-газ 15 может быть охарактеризован молярным отношением H_2/CO приблизительно больше чем 1,8, которое может быть приемлемо для синтеза метанола, синтез-газ 15 может быть переработан, чтобы дополнительно увеличить содержание водорода. Кроме того, как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, синтез-газ 15 может быть подвергнут минимальной переработке, такой как извлечение непрореагировавших углеводородов, разбавителя, воды и др., без существенного изменения молярного отношения H_2/CO синтез-газа КЧО 15. Например, вода может быть сконденсирована и отделена от синтез-газа 15, например, в конденсаторе.

В одном аспекте способ производства метанола, описанный в изобретении, может дополнительно включать (i) извлечение по меньшей мере части непрореагировавших углеводородов из синтез-газа 15 с получением извлеченных углеводородов, и (ii) рециркуляцию по меньшей мере части извлеченных углеводородов в реактор КЧО 100. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, хотя довольно высокие конверсии могут быть достигнуты в способах КЧО (например, конверсии, равные или приблизительно больше чем 90%), непрореагировавшие углеводороды могут быть извлечены и рециркулированы назад в реактор КЧО 100.

В аспектах, где синтез-газ 15 характеризуется отношением M приблизительно от 1,8 до 2,2, синтез-газ 15 также может быть использован для производства метанола.

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

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



Также CO_2 и H_2 также могут быть превращены в метанол, например, как представлено уравнением (10):



Синтез метанола из CO , CO_2 и H_2 является каталитическим процессом и чаще всего его проводят в присутствии катализаторов на основе меди. Метанольный реактор 200 может содержать катализатор для производства метанола, такой как любой подходящий коммерческий катализатор, используемый для синтеза метанола.

Неограничивающие примеры катализаторов для производства метанола, подходящих для использования в метанольном реакторе 200 в настоящем изобретении, включают Cu , Cu/ZnO , Cu/ThO_2 , $Cu/Zn/Al_2O_3$, $Cu/ZnO/Al_2O_3$, Cu/Zr и т.п., или их комбинации.

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

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

В одном аспекте поток сырого метанола 40 может содержать метанол в количестве, равном или приблизительно больше чем 90 мас.%, или же равном или приблизительно больше чем 92 мас.%, или же

равном или приблизительно больше чем 94 мас.%, или же равном или приблизительно больше чем 96 мас.%, или же равном или приблизительно больше чем 97 мас.%, или же равном или приблизительно больше чем 98 мас.% или, с другой стороны, равном или приблизительно больше чем 99 мас.% от общей массы потока сырого метанола 40.

В одном аспекте способ производства метанола, раскрытый в данном документе, может включать стадию разделения по меньшей мере части потока сырого метанола 40 в дистилляционном узле 400 на поток метанола 45 и поток воды 46, где дистилляционный узел 400 включает одну или несколько дистилляционных колонн. Поток воды 46 содержит воду и остаточный метанол. Как правило, одна или несколько дистилляционных колонн могут разделять компоненты потока сырого метанола 40 на основе их температур кипения.

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

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

В одном аспекте по меньшей мере часть 51а потока водорода 51 может быть рециркулирована в метанольный реактор 200, например, посредством синтез-газа 15.

В одном аспекте способ производства метанола, описанный в изобретении, может включать стадию разделения по меньшей мере части потока остаточного газа 52 в сепараторе CO_2 600 (например, скруббере CO_2) на поток CO_2 13 и поток продувочного газа 60; где поток CO_2 13 содержит по меньшей мере часть CO_2 потока остаточного газа 52; и где поток продувочного газа 60 содержит монооксид углерода и углеводороды.

Сепаратор CO_2 600 может включать удаление CO_2 путем абсорбции амином (например, моноэтаноламином) (например, аминную очистку), адсорбции при перепаде давления (PSA), адсорбции при колебании температуры, с помощью газоразделительных мембран (например, пористых неорганических мембран, мембран из палладия, полимерных мембран, цеолитов и т.д.), с помощью криогенного разделения и т.п., или их комбинаций. В одном аспекте сепаратор CO_2 600 может включать удаление CO_2 путем абсорбции амином. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, синтез-газ, обедненный CO_2 , имеет более высокое отношение М, чем синтез-газ, обогащенный CO_2 , так как чем ниже содержание CO_2 в синтез-газе, тем выше отношение М синтез-газа.

В некоторых аспектах по меньшей мере часть потока продувочного газа 60 может быть удалена. В других аспектах по меньшей мере часть потока продувочного газа 60 может быть использована в качестве топлива, например, для предварительного нагрева смеси реагентов КЧО 10.

В одном аспекте по меньшей мере часть потока CO_2 13 может быть рециркулирована в реактор КЧО 100, например, после регулирования температуры и/или давления потока CO_2 13 до желаемых значений. CO_2 , введенный в реактор КЧО посредством потока CO_2 13, может предоставлять CO_2 , который может дополнительно снижать или устранять отложения кокса на катализаторах КЧО, например, за счет участия в реакции, представленной уравнением (7). В одном аспекте количество углерода, осажденного на катализаторе КЧО, может быть меньше, чем количество углерода, осажденного на катализаторе в аналогичном в других отношениях процессе, при котором поток CO_2 не рециркулирует в реактор КЧО.

Кроме того, CO_2 , введенный в реактор КЧО 100 посредством потока CO_2 13, может предоставлять CO_2 , который может быть превращен в полезные компоненты синтез-газа, такие как CO и H_2 , например, за счет участия в реакции сухого риформинга, представленной уравнением (8).

Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, реакции, представленные уравнениями (7) и (8), снижают количество CO_2 , которое будет присутствовать в синтез-газе 15. Кроме того, как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания и без намерения быть связанными какой-либо теорией, молярное отношение H_2/CO синтез-газа учитывает количества водорода и CO , присутствующие в синтез-газе; при этом отношение М синтез-газа учитывает содержание диоксида в синтез-газе, помимо количеств водорода и CO , присутствующих в синтез-газе.

В одном аспекте способ производства метанола может включать стадии (а) взаимодействия посредством реакции каталитического частичного окисления (КЧО) смеси реагентов КЧО 10 в реакторе КЧО 100 с получением синтез-газа 15; где смесь реагентов КЧО 10 содержит углеводороды и кислород; где реактор КЧО 100 содержит катализатор КЧО; и где синтез-газ 15 содержит водород (H_2), монооксид углерода (CO), диоксид углерода (CO_2), воду (H_2O) и непрореагировавшие углеводороды; (b) охлаждения по меньшей мере части синтез-газа 15 с получением охлажденного синтез-газа и технологического тепла (например, которое может быть рекуперировано и использовано в качестве тепловой энергии); (с) удале-

ния по меньшей мере части воды из охлажденного синтез-газа с получением дегидратированного синтез-газа, где дегидратированный синтез-газ содержит H_2 , CO , CO_2 и непрореагировавшие углеводороды; (d) введения по меньшей мере части дегидратированного синтез-газа в метанольный реактор 200 с получением выходящего потока метанольного реактора 30; где выходящий поток метанольного реактора 30 содержит метанол, воду, водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды; (e) разделения по меньшей мере части выходящего потока метанольного реактора 30 в газожидкостном сепараторе 300 на поток сырого метанола 40 и потока пара 50, где поток пара 50 содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды; (f) разделения по меньшей мере части потока пара 50 на поток водорода 51 и поток остаточного газа 52; где поток водорода 51 содержит по меньшей мере часть водорода потока пара 50; и где поток остаточного газа 52 содержит монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды; (g) разделения по меньшей мере части потока остаточного газа 52 в сепараторе CO_2 600 на поток CO_2 13 и поток продувочного газа 60; где поток CO_2 13 содержит по меньшей мере часть CO_2 потока остаточного газа 52; (h) рециркуляции по меньшей мере части потока CO_2 13 в реактор КЧО 100; и (i) рециркуляции по меньшей мере части потока водорода 51 в метанольный реактор 200. В таком аспекте реактор КЧО 100 может быть охарактеризован почти изотермической температурой.

В одном аспекте способ производства метанола, описанный в изобретении, преимущественно может показывать улучшения одной или нескольких характеристик процесса по сравнению с аналогичным в других отношениях процессом, в котором поток CO_2 не рециркулирует в реактор КЧО. Способ производства метанола, раскрытый в изобретении, преимущественно может демонстрировать уменьшение отложений кокса (например, углерода) в реакторе КЧО, например, отложений кокса на катализаторе КЧО. Часть потока CO_2 , рециркулированного в реактор КЧО, преимущественно может вступать в реакцию с коксовыми отложениями. Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, уменьшенное количество отложений кокса на катализаторе КЧО может преимущественно увеличивать срок службы и производительность катализатора.

В одном аспекте часть потока CO_2 , рециркулированного в реактор КЧО, преимущественно может реагировать с метаном посредством реакции сухого риформинга, обеспечивая в результате работу реактора КЧО в почти изотермическом режиме.

Как будет понятно специалисту в данной области техники, а также с помощью этого описания, поскольку реакция КЧО является экзотермической, никакой дополнительной подачи тепла в виде сжигания топлива не требуется (за исключением предварительного нагрева реагентов в реакционной смеси, которую подают на участок производства синтез-газа) по сравнению с обычным паровым риформингом. Таким образом, описанный в изобретении способ получения синтез-газа преимущественно может генерировать меньше CO_2 за счет сжигания топлива по сравнению с паровым риформингом.

В одном аспекте способ производства метанола, описанный в изобретении, преимущественно может обеспечивать улучшенную общую утилизацию углерода (например, эффективность по углероду), если сравнивать с аналогичным в других отношениях способом, в котором поток CO_2 не рециркулирует в реактор КЧО. Применительно к настоящему описанию эффективность по углероду определяют в виде отношения числа моль углерода, присутствующих в потоке метанола (например, в потоке метанола 45), числу моль углерода в смеси реагентов КЧО (например, смеси реагентов КЧО 10). Дополнительные преимущества описанных здесь способов производства метанола могут быть очевидны для специалиста в данной области, рассматривающего данное изобретение.

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

В любой заявке, поданной в Ведомство США по патентам и товарным знакам, предоставляется реферат этой заявки с целью удовлетворения требований 37 CFR § 1.72 и цели, изложенной в 37 CFR § 1.72 (b), "чтобы позволить Ведомству США по патентам и товарным знакам и общественности в целом быстро определить на основе беглого просмотра характер и суть технического раскрытия". Следовательно, реферат этой заявки не предназначен для использования при толковании объема формулы изобретения или для ограничения объема предмета, раскрытого в данном документе.

Более того, любые заголовки, которые могут быть использованы в данном документе, также не предназначены для использования с целью толкования объема формулы изобретения или с целью ограничения объема предмета, раскрытого в данном документе. Любое использование прошедшего времени для описания примера, иначе обозначенного как конструктивный или пророческий, не предназначено для отражения того, что конструктивный или пророческий пример действительно был приведен в исполнение.

Дополнительное описание

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

Первый вариант осуществления, который представляет собой способ производства метанола, включающий (а) взаимодействие посредством реакции каталитического частичного окисления (КЧО) смеси реагентов КЧО в реакторе КЧО с получением синтез-газа, где смесь реагентов КЧО содержит углеводороды, кислород и необязательно водяной пар; где реактор КЧО содержит одну реакционную зону, причем одна реакционная зона содержит катализатор КЧО, и где синтез-газ содержит водород (H_2), монооксид углерода (СО), диоксид углерода (CO_2), воду (H_2O) и непрореагировавшие углеводороды, (б) введение по меньшей мере части синтез-газа в метанольный реактор с получением выходящего потока метанольного реактора, где выходящий поток метанольного реактора содержит метанол, воду, водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды, (с) разделение по меньшей мере части выходящего потока метанольного реактора на поток сырого метанола, поток водорода, поток CO_2 и поток продувочного газа; где поток сырого метанола содержит метанол и воду, где поток продувочного газа содержит монооксид углерода и углеводороды, и где поток CO_2 содержит по меньшей мере часть CO_2 выходящего потока метанольного реактора, и (д) рециркуляцию по меньшей мере части потока CO_2 в реактор КЧО.

Второй вариант осуществления, который представляет собой способ первого варианта осуществления, в котором стадия (с) дополнительно включает разделение по меньшей мере части выходящего потока метанольного реактора в газожидкостном сепараторе на поток сырого метанола и поток пара, где поток пара содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды.

Третий вариант осуществления, который представляет собой способ второго варианта осуществления, дополнительно включающий разделение по меньшей мере части потока пара в узле извлечения водорода на поток водорода и поток остаточного газа, где поток водорода содержит по меньшей мере часть водорода потока пара, и где поток остаточного газа содержит монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды.

Четвертый вариант осуществления, который представляет собой способ третьего варианта осуществления, дополнительно включающий разделение по меньшей мере части потока остаточного газа в сепараторе CO_2 на поток CO_2 и поток продувочного газа, где поток CO_2 содержит по меньшей мере часть CO_2 потока остаточного газа.

Пятый вариант осуществления, который представляет собой способ четвертого варианта осуществления, в котором сепаратор CO_2 включает удаление CO_2 абсорбцией амином, адсорбцией при перепаде давления, адсорбцией при колебании температуры, газоразделительными мембранами, криогенным разделением или их комбинациями.

Шестой вариант осуществления, который представляет собой способ любого от первого до пятого вариантов осуществления, включающий рециркуляцию по меньшей мере части потока водорода в метанольный реактор.

Седьмой вариант осуществления, который представляет собой способ любого от первого до шестого вариантов осуществления, в котором углеводороды содержат метан, природный газ, сжиженный природный газ, нефтяной промысловый газ, попутный газ, обогащенный газ, парафины, сланцевый газ, сланцевые жидкости, отходящий газ флюид-каталитического крекинга (ФКК (FCC)), технологические газы, нефтепереработки, дымовые газы, топливный газ из коллектора топливного газа или их комбинации.

Восьмой вариант осуществления, который представляет собой способ любого от первого до седьмого вариантов осуществления, который включает (1) охлаждение по меньшей мере части синтез-газа с получением охлажденного синтез-газа; (2) удаление по меньшей мере части воды из охлажденного синтез-газа с получением дегидратированного синтез-газа, где дегидратированный синтез-газ содержит H_2 , СО, CO_2 и непрореагировавшие углеводороды; и (3) введение по меньшей мере части дегидратированного синтез-газа в метанольный реактор на стадии (б).

Девятый вариант осуществления, который представляет собой способ любого от первого до восьмого вариантов осуществления, в котором часть углеводородов в смеси реагентов КЧО подвергается разложению до углерода и водорода.

Десятый вариант осуществления, который представляет собой способ девятого варианта осуществления, в котором по меньшей мере часть углерода реагирует с диоксидом углерода в реакторе КЧО с образованием монооксида углерода.

Одиннадцатый вариант осуществления, который представляет собой способ любого из девятого и десятого вариантов осуществления, в котором часть углерода оседает на катализаторе КЧО, и где количество углерода, осажденного на катализаторе КЧО, меньше, чем количество углерода, осажденного на катализаторе, в аналогичном в других отношениях способе, в котором поток CO_2 не рециркулирует в реактор КЧО.

Двенадцатый вариант осуществления, который представляет собой способ любого от первого до одиннадцатого вариантов осуществления, в котором часть углеводородов реагирует с диоксидом углерода в реакторе КЧО посредством реакции сухого риформинга с образованием водорода и монооксида углерода.

Тринадцатый вариант осуществления, который представляет собой способ любого от первого до двенадцатого вариантов осуществления, в котором реактор КЧО характеризуется по меньшей мере одним рабочим параметром КЧО, выбранным из группы, включающей температуру подачи КЧО приблизительно от 25 до 600°C; температуру выходящего потока КЧО приблизительно от 300 до 1600°C; давление

КЧО приблизительно от 1 до 90 бар (изб.); время контакта КЧО приблизительно от 0,001 миллисекунд (мс) до 5 с; молярное отношение углерода к кислороду (C/O) в смеси реагентов КЧО приблизительно от 0,5:1 до 3:1, где молярное отношение C/O означает общее число моль углерода (C) углеводородов в смеси реагентов, поделенное на общее число моль кислорода (O₂) в смеси реагентов; молярное отношение водяного пара к углероду (П/С) в смеси реагентов КЧО приблизительно от 0,01:1 до меньше чем 2,4:1, где молярное отношение (П/С) означает общее число моль воды (H₂O) в смеси реагентов, поделенное на общее число моль углерода (C) углеводородов в смеси реагентов, и их комбинации.

Четырнадцатый вариант осуществления, который представляет собой способ любого от первого до тринадцатого вариантов осуществления, в котором реактор КЧО работает при почти изотермических условиях, где почти изотермические условия включают колебание температур приблизительно меньше чем $\pm 100^{\circ}\text{C}$ по всему реактору КЧО и/или слою его катализатора, где слой катализатора содержит катализатор КЧО, и где одна реакционная зона содержит слой катализатора.

Пятнадцатый вариант осуществления, который представляет собой способ четырнадцатого варианта осуществления, в котором почти изотермические условия обеспечены за счет отведения технологического тепла из реактора КЧО.

Шестнадцатый вариант осуществления, который представляет собой способ пятнадцатого варианта осуществления, в котором отведение тепла включает отведение тепла посредством эндотермической реакции сухого риформинга между диоксидом углерода и метаном.

Семнадцатый вариант осуществления, который представляет собой способ производства метанола, включающий (а) взаимодействие посредством реакции каталитического частичного окисления (КЧО) смеси реагентов КЧО в реакторе КЧО с получением синтез-газа, где смесь реагентов КЧО содержит углеводороды и кислород, где реактор КЧО содержит одну реакционную зону, причем одна реакционная зона содержит катализатор КЧО, и где синтез-газ содержит водород (H₂), монооксид углерода (CO), диоксид углерода (CO₂), воду (H₂O) и непрореагировавшие углеводороды, (b) охлаждение по меньшей мере части синтез-газа 15 с получением охлажденного синтез-газа, (c) удаление по меньшей мере части воды из охлажденного синтез-газа с получением дегидратированного синтез-газа, где дегидратированный синтез-газ содержит H₂, CO, CO₂ и непрореагировавшие углеводороды, (d) введение по меньшей мере части дегидратированного синтез-газа в метанольный реактор с получением выходящего потока метанольного реактора, где выходящий поток метанольного реактора содержит метанол, воду, водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды, (e) разделение по меньшей мере части выходящего потока метанольного реактора в газожидкостном сепараторе на поток сырого метанола и поток пара, где поток пара содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды, (f) разделения по меньшей мере части потока пара на поток водорода и поток остаточного газа, где поток водорода содержит по меньшей мере часть водорода потока пара, и где поток остаточного газа содержит монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды, (g) разделение по меньшей мере части потока остаточного газа в сепараторе CO₂ на поток CO₂ и поток продувочного газа, где поток CO₂ содержит по меньшей мере часть CO₂ потока остаточного газа, (h) рециркуляцию по меньшей мере части потока CO₂ в реактор КЧО, и (i) рециркуляцию по меньшей мере части потока водорода в метанольный реактор.

Восемнадцатый вариант осуществления, который представляет собой способ семнадцатого варианта осуществления, в котором по меньшей мере часть потока продувочного газа используют в качестве топлива.

Девятнадцатый вариант осуществления, который представляет собой способ восемнадцатого варианта осуществления, в котором по меньшей мере часть топлива используют для предварительного нагрева по меньшей мере части смеси реагентов КЧО перед введением смеси реагентов КЧО в реактор КЧО.

Двадцатый вариант осуществления, который представляет собой способ любого от семнадцатого до девятнадцатого вариантов осуществления, в котором реактор КЧО работает при почти изотермических условиях, где почти изотермические условия включают изменение температуры приблизительно меньше чем на $\pm 100^{\circ}\text{C}$ по всему реактору КЧО и/или слою его катализатора, где слой катализатора содержит катализатор КЧО, и где одна реакционная зона содержит слой катализатора.

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

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

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ производства метанола, включающий

(а) взаимодействие посредством реакции каталитического частичного окисления (КЧО) смеси реагентов КЧО в реакторе КЧО с получением синтез-газа, где смесь реагентов КЧО содержит углеводороды и кислород, где реактор КЧО содержит одну реакционную зону, причем одна реакционная зона содержит катализатор КЧО, и где синтез-газ содержит водород (H_2), монооксид углерода (СО), диоксид углерода (CO_2), воду (H_2O) и непрореагировавшие углеводороды;

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

(с) разделение по меньшей мере части выходящего потока метанольного реактора на поток сырого метанола, поток водорода, поток CO_2 и поток продувочного газа, где поток сырого метанола содержит метанол и воду, где поток продувочного газа содержит монооксид углерода и углеводороды и где поток CO_2 содержит по меньшей мере часть CO_2 выходящего потока метанольного реактора; и

(d) рециркуляцию по меньшей мере части потока CO_2 в реактор КЧО.

2. Способ по п.1, в котором смесь реагентов КЧО необязательно содержит водяной пар.

3. Способ по п.1, в котором стадия (с) дополнительно включает разделение по меньшей мере части выходящего потока метанольного реактора в газожидкостном сепараторе на поток сырого метанола и поток пара, где поток пара содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды.

4. Способ по п.3, дополнительно включающий разделение по меньшей мере части потока пара в узле извлечения водорода на поток водорода и поток остаточного газа, где поток водорода содержит по меньшей мере часть водорода потока пара и где поток остаточного газа содержит монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды.

5. Способ по п.4, дополнительно включающий разделение по меньшей мере части потока остаточного газа в сепараторе CO_2 на поток CO_2 и поток продувочного газа, где поток CO_2 содержит по меньшей мере часть CO_2 потока остаточного газа.

6. Способ по п.5, в котором сепаратор CO_2 включает удаление CO_2 абсорбцией амином, адсорбцией при перепаде давления, адсорбцией при колебании температуры, газоразделительными мембранами, криогенным разделением или их комбинациями.

7. Способ по п.1, дополнительно включающий рециркуляцию по меньшей мере части потока водорода в метанольный реактор.

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

9. Способ по п.1, в котором способ включает (1) охлаждение по меньшей мере части синтез-газа с получением охлажденного синтез-газа; (2) удаление по меньшей мере части воды из охлажденного синтез-газа с получением дегидратированного синтез-газа, где дегидратированный синтез-газ содержит H_2 , СО, CO_2 и непрореагировавшие углеводороды; и (3) введение по меньшей мере части дегидратированного синтез-газа в метанольный реактор на стадии (b).

10. Способ по п.1, в котором часть углеводородов в смеси реагентов КЧО подвергается разложению до углерода и водорода.

11. Способ по п.10, в котором по меньшей мере часть углерода реагирует с диоксидом углерода в реакторе КЧО с образованием монооксида углерода.

12. Способ по п.10, в котором углерод оседает на катализаторе КЧО, и где количество углерода, осажденного на катализаторе КЧО, меньше, чем количество углерода, осажденного на катализаторе, в аналогичном в других отношениях способе, в котором поток CO_2 не рециркулирует в реактор КЧО.

13. Способ по п.1, в котором часть углеводородов реагирует с диоксидом углерода в реакторе КЧО посредством реакции сухого риформинга с образованием водорода и монооксида углерода.

14. Способ по п.1, в котором реактор КЧО характеризуется по меньшей мере одним рабочим параметром КЧО, выбранным из группы, включающей температуру подачи КЧО приблизительно от 25 до 600°C; температуру выходящего потока КЧО приблизительно от 300 до 1600°C; давление КЧО приблизительно от 1 до 90 бар (изб.); время контакта КЧО приблизительно от 0,001 миллисекунд (мс) до 5 с; молярное отношение углерода к кислороду (C/O) в смеси реагентов КЧО приблизительно от 0,5:1 до 3:1, где молярное отношение C/O означает общее число моль углерода (C) углеводородов в смеси реагентов, поделенное на общее число моль кислорода (O_2) в смеси реагентов; молярное отношение водяного пара к углероду (П/C) в смеси реагентов КЧО приблизительно от 0,01:1 до меньше чем 2,4:1, где молярное отношение (П/C) означает общее число моль воды (H_2O) в смеси реагентов, поделенное на общее число моль углерода (C) углеводородов в смеси реагентов; и их комбинации.

15. Способ по п.1, в котором реактор КЧО работает при почти изотермических условиях, где почти изотермические условия включают изменение температуры приблизительно меньше чем на $\pm 100^\circ C$ по

всему реактору КЧО и/или слою его катализатора, где слой катализатора содержит катализатор КЧО и где одна реакционная зона содержит слой катализатора.

16. Способ по п.15, в котором почти изотермические условия обеспечены за счет отведения технологического тепла из реактора КЧО.

17. Способ по п.16, в котором отведение тепла включает отведение тепла посредством эндотермической реакции сухого риформинга между диоксидом углерода и метаном.

18. Способ производства метанола, включающий

(а) взаимодействие посредством реакции каталитического частичного окисления (КЧО) смеси реагентов КЧО в реакторе КЧО с получением синтез-газа, где смесь реагентов КЧО содержит углеводороды и кислород, где реактор КЧО содержит одну реакционную зону, причем одна реакционная зона содержит катализатор КЧО, и где синтез-газ содержит водород (H_2), монооксид углерода (CO), диоксид углерода (CO_2), воду (H_2O) и непрореагировавшие углеводороды;

(b) охлаждение по меньшей мере части синтез-газа 15 с получением охлажденного синтез-газа;

(c) удаление по меньшей мере части воды из охлажденного синтез-газа с получением дегидратированного синтез-газа, где дегидратированный синтез-газ содержит H_2 , CO , CO_2 и непрореагировавшие углеводороды;

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

(e) разделение по меньшей мере части выходящего потока метанольного реактора в газожидкостном сепараторе на поток сырого метанола и поток пара, где поток пара содержит водород, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды;

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

(g) разделение по меньшей мере части потока остаточного газа в сепараторе CO_2 на поток CO_2 и поток продувочного газа, где поток CO_2 содержит по меньшей мере часть CO_2 потока остаточного газа;

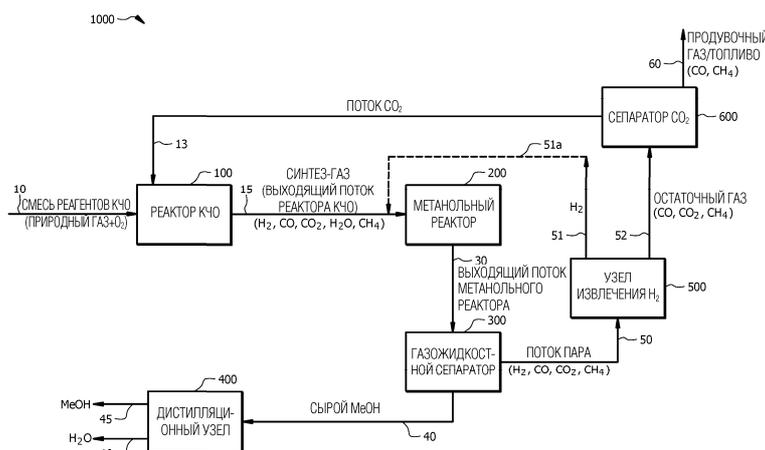
(h) рециркуляцию по меньшей мере части потока CO_2 в реактор КЧО; и

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

19. Способ по п.18, в котором по меньшей мере часть потока продувочного газа используют в качестве топлива.

20. Способ по п.19, в котором по меньшей мере часть топлива используют для предварительного нагрева по меньшей мере части смеси реагентов КЧО перед введением смеси реагентов КЧО в реактор КЧО.

21. Способ по п.18, в котором реактор КЧО работает при почти изотермических условиях, где почти изотермические условия включают изменение температуры приблизительно меньше чем на $\pm 100^\circ C$ по всему реактору КЧО и/или слою его катализатора, где слой катализатора содержит катализатор КЧО и где одна реакционная зона содержит слой катализатора.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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