



(43) 申请公布日 2021.10.29

权利要求书4页 说明书26页 附图3页

The diagram illustrates a process for producing methanol from CO₂. The process flow is as follows:

- Feedstocks:** CO₂ reaction mixture (10), methanol (60), and CO₂ (70).
- CO₂ Reaction Unit (100):** Receives CO₂ reaction mixture (10) and methanol (60). It produces a CO₂ reaction liquid (15) and a CO₂ reaction gas (13).
- Methanol Reaction Unit (200):** Receives CO₂ reaction liquid (15) and CO₂ (70). It produces a methanol reaction liquid (30) and a methanol reaction gas (16).
- Gas Separator (300):** Receives methanol reaction liquid (30) and methanol reaction gas (16). It separates the liquid (40) from the gas (50).
- Distillation Unit (400):** Receives methanol reaction liquid (40) and methanol (60). It produces methanol (45) and water (H₂O, 46).
- Methanol Recovery Unit (500):** Receives methanol reaction gas (50) and methanol (60). It produces methanol (51a) and methanol reaction liquid (51b).
- CO₂ Reaction Unit (100):** Receives methanol reaction liquid (51b) and methanol (60). It produces a CO₂ reaction liquid (15) and a CO₂ reaction gas (13).
- CO₂ Reaction Unit (100):** Receives CO₂ reaction liquid (15) and CO₂ (70). It produces a methanol reaction liquid (30) and a methanol reaction gas (16).
- Gas Separator (300):** Receives methanol reaction liquid (30) and methanol reaction gas (16). It separates the liquid (40) from the gas (50).
- Distillation Unit (400):** Receives methanol reaction liquid (40) and methanol (60). It produces methanol (45) and water (H₂O, 46).
- Methanol Recovery Unit (500):** Receives methanol reaction gas (50) and methanol (60). It produces methanol (51a) and methanol reaction liquid (51b).
- CO₂ Reaction Unit (100):** Receives methanol reaction liquid (51b) and methanol (60). It produces a CO₂ reaction liquid (15) and a CO₂ reaction gas (13).
- CO₂ Reaction Unit (100):** Receives CO₂ reaction liquid (15) and CO₂ (70). It produces a methanol reaction liquid (30) and a methanol reaction gas (16).
- Gas Separator (300):** Receives methanol reaction liquid (30) and methanol reaction gas (16). It separates the liquid (40) from the gas (50).
- Distillation Unit (400):** Receives methanol reaction liquid (40) and methanol (60). It produces methanol (45) and water (H₂O, 46).
- Methanol Recovery Unit (500):** Receives methanol reaction gas (50) and methanol (60). It produces methanol (51a) and methanol reaction liquid (51b).

1. 一种生产合成气和烯烃的方法,所述方法包括:

(a) 将催化部分氧化 (CPO) 反应物混合物进料至CPO反应器;其中所述CPO反应物混合物包含氧气、第一烃和任选的蒸汽;其中所述CPO反应物混合物的至少一部分通过CPO反应在CPO反应器中反应以产生CPO反应器流出物;其中CPO反应器包含CPO催化剂;其中所述CPO反应器流出物包含氢气 (H_2)、一氧化碳 (CO)、二氧化碳 (CO_2)、水和未反应的第一烃,并且其中CPO反应器流出物的特征在于CPO反应器流出物的M比,其中M比是被定义为 $(H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$ 的摩尔比;

(b) 将裂化单元进料进料至裂化单元以产生裂化单元产物料流、富氢料流和烃回收料流;其中所述裂化单元进料包含第二烃;其中第一烃和第二烃相同或不同;其中所述裂化单元产物料流包含烯烃;其中所述富氢料流包含氢气、甲烷和任选的未反应的第二烃;并且其中所述烃回收料流包含 C_{4+} 烃;和

(c) 使CPO反应器流出物的至少一部分与富氢料流的至少一部分接触以产生氢富集成气,其中氢富集成气的特征在于氢富集成气的M比,并且其中氢富集成气的M比大于CPO反应器流出物的M比。

2. 权利要求1所述的方法,其中所述第一烃和/或第二烃包括甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、石脑油、天然气、天然气液体、伴生气、井口气、富集气、石蜡、页岩气、页岩液体、流化催化裂化 (FCC) 尾气、精炼工艺气体、烟道气、来自燃料气集管的燃料气或其组合;并且其中烯烃包括乙烯。

3. 权利要求1所述的方法,其中所述氢富集成气包含约0.25mol%至约5mol%的量的二氧化碳。

4. 权利要求1所述的方法,其中所述裂化单元包括裂化反应器和分离单元;并且其中所述方法进一步包括冷却CPO反应器;其中冷却CPO反应器包括通过CPO反应器和裂化反应器之间的热传递加热裂化反应器同时冷却CPO反应器。

5. 权利要求1所述的方法,其中所述CPO反应器的特征在于选自由以下组成的组的至少一个CPO操作参数:约25°C至约600°C的CPO进料温度;约300°C至约1600°C的CPO流出物温度;约1巴至约90巴的CPO压力;约0.001毫秒 (ms) 至约5秒 (s) 的CPO接触时间;约0.5:1至约3:1的CPO反应物混合物中的碳与氧 (C/O) 摩尔比,其中C/O摩尔比是指反应物混合物中烃的碳 (C) 的总摩尔数除以反应物混合物中氧气 (O_2) 的总摩尔数;约0.01:1至小于约2.4:1的CPO反应物混合物中的蒸汽与碳 (S/C) 摩尔比,其中S/C摩尔比是指反应物混合物中水 (H_2O) 的总摩尔数除以反应物混合物中烃的碳 (C) 的总摩尔数;及其组合。

6. 权利要求1所述的方法,其中所述氢富集成气的M比等于或大于约1.8。

7. 权利要求1所述的方法,其中所述氢富集成气的特征在于氢与一氧化碳 (H_2/CO) 摩尔比大于约2.0;并且其中所述氢富集成气的 H_2/CO 摩尔比大于所述CPO反应器流出物的 H_2/CO 摩尔比。

8. 权利要求1所述的方法,所述方法进一步包括 (i) 将氢富集成气的至少一部分引入甲醇反应器以产生甲醇反应器流出物料流;其中所述甲醇反应器流出物料流包含甲醇、水、氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、第一烃和任选的第二烃; (ii) 将所述甲醇反应器流出物料流的至少一部分分离成粗甲醇料流和蒸气料流;其中所述粗甲醇料流包含甲醇和水;并且其中所述蒸气料流包含氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、第一烃和任选的第二烃; (iii) 将

所述蒸气料流的至少一部分引入第一氢气回收单元以产生氢气料流和残余气料流,其中所述氢气料流包含所述蒸气料流的至少一部分氢气,并且其中所述残余气料流包含一氧化碳、二氧化碳、甲烷、第一炔和任选的第二炔;(iv)将所述氢气料流的至少一部分再循环至甲醇反应器;和(v)将所述粗甲醇料流的至少一部分分离成甲醇料流和水料流。

9. 权利要求8所述的方法,其中(1)将所述残余气料流的至少一部分净化,用作燃料,在步骤(a)中进料至CP0反应器,或其组合;和/或(2)将所述炔回收料流的至少一部分再循环至裂化单元,用作燃料,在步骤(a)中进料至CP0反应器,或其组合。

10. 一种生产合成气和烯烃的方法,所述方法包括:

(a) 将裂化单元进料至裂化单元以产生裂化单元产物流、贫氢料流和炔回收料流;其中所述裂化单元进料包含第二炔;其中所述裂化单元产物流包含烯烃;其中所述贫氢料流包含氢气、甲烷和任选的未反应的第二炔;并且其中所述炔回收料流包含 C_{4+} 炔;和

(b) 将催化部分氧化(CPO)反应物混合物进料至CPO反应器;其中所述CPO反应物混合物包含氧气、第一炔、至少一部分贫氢料流、和任选的蒸汽和/或至少一部分炔回收料流;其中第一炔和第二炔相同或不同;其中所述CPO反应物混合物中的至少一部分炔通过CPO反应在CPO反应器中反应以产生合成气;其中所述CPO反应物混合物中的炔包含第一炔、甲烷、和任选的第二炔和/或 C_{4+} 炔;其中所述CPO反应器包含CPO催化剂;其中所述合成气包含氢气(H_2)、一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO_2)、水和未反应的炔;其中合成气的特征在于合成气的M比,其中M比是被定义为 $(H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$ 的摩尔比;并且其中合成气的特征在于合成气的氢气与一氧化碳(H_2/CO)摩尔比。

11. 权利要求10所述的方法,其中(1)合成气的M比等于或大于约1.8;

和/或(2)合成气的 H_2/CO 摩尔比大于约2.0。

12. 权利要求10所述的方法,其中所述CPO反应物混合物包含小于约20mol%的量的氢气。

13. 权利要求10所述的方法,其中所述合成气的M比和/或 H_2/CO 摩尔比分别大于由将不具有贫氢料流的CPO反应物混合物进料至CPO反应器的其他方面相似的方法产生的合成气的M比和/或 H_2/CO 摩尔比。

14. 权利要求10所述的方法,所述方法进一步包括(i)将所述合成气的至少一部分引入甲醇反应器以产生甲醇反应器流出物流;其中所述甲醇反应器流出物流包含甲醇、水、氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、第一炔、和任选的第二炔和/或 C_{4+} 炔;(ii)将所述甲醇反应器流出物流的至少一部分分离成粗甲醇料流和蒸气料流;其中所述粗甲醇料流包含甲醇和水;并且其中所述蒸气料流包含氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、第一炔、和任选的第二炔和/或 C_{4+} 炔;(iii)将所述蒸气料流的至少一部分引入第一氢气回收单元以产生氢气料流和残余气料流,其中所述氢气料流包含所述蒸气料流的至少一部分氢气,并且其中所述残余气料流包含一氧化碳、二氧化碳、甲烷、第一炔、和任选的第二炔和/或 C_{4+} 炔;(iv)将所述氢气料流的至少一部分再循环至甲醇反应器;(v)将所述粗甲醇料流的至少一部分分离成甲醇料流和水料流;和(vi)任选地将所述残余气料流的至少一部分再循环至CPO反应器。

15. 一种生产甲醇和烯烃的方法,所述方法包括:

(a) 将裂化单元进料至裂化单元以产生裂化单元产物流、富氢料流和炔回收料流;其中所述裂化单元进料包含第二炔;其中所述裂化单元产物流包含烯烃;其中所述富

氢料流包含氢气、甲烷和任选的未反应的第二烃；并且其中所述烃回收料流包含 C_{4+} 烃；

(b) 将所述富氢料流的至少一部分引入第二氢气回收单元以产生氢富集料流和烃富集料流；其中所述氢富集料流包含富氢料流的至少一部分氢气；并且其中所述烃富集料流包含富氢料流的至少一部分烃；

(c) 将催化部分氧化 (CPO) 反应物混合物进料至CPO反应器；其中所述CPO反应物混合物包含氧气、第一烃、任选的至少一部分烃回收料流和/或至少一部分烃富集料流、和任选的蒸汽；其中第一烃和第二烃相同或不同；其中所述CPO反应物混合物中的至少一部分烃通过CPO反应在CPO反应器中反应以产生合成气；其中所述CPO反应物混合物中的烃包含第一烃、任选的甲烷、任选的第二烃和任选的 C_{4+} 烃；其中所述CPO反应器包含CPO催化剂；其中所述合成气包含氢气 (H_2)、一氧化碳 (CO)、二氧化碳 (CO_2)、水和未反应的烃；其中合成气的特征在于合成气的M比，其中M比是被定义为 $(H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$ 的摩尔比；并且其中合成气的特征在于合成气的氢气与一氧化碳 (H_2/CO) 摩尔比；

(d) 使合成气的至少一部分与氢富集料流的至少一部分接触以产生氢富集成气；其中氢富集成气的特征在于氢富集成气的M比，其中氢富集成气的M比大于合成气的M比；其中氢富集成气的特征在于氢富集成气的 H_2/CO 摩尔比，并且其中氢富集成气的 H_2/CO 摩尔比大于合成气的 H_2/CO 摩尔比；

(e) 将所述氢富集成气的至少一部分引入甲醇反应器以产生甲醇反应器流出物料流；其中所述甲醇反应器流出物料流包含甲醇、水、氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、第一烃、和任选的第二烃和/或 C_{4+} 烃；

(f) 将所述甲醇反应器流出物料流的至少一部分分离成粗甲醇料流和蒸气料流；其中所述粗甲醇料流包含甲醇和水；并且其中所述蒸气料流包含氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、第一烃、和任选的第二烃和/或 C_{4+} 烃；

(g) 将所述蒸气料流的至少一部分引入第一氢气回收单元以产生氢气料流和残余气料流，其中所述氢气料流包含蒸气料流的至少一部分氢气，并且其中残余气料流包含一氧化碳、二氧化碳、甲烷、第一烃、和任选的第二烃和/或 C_{4+} 烃；

(h) 将所述氢气料流的至少一部分再循环至甲醇反应器；

(i) 任选地将所述残余气料流的至少一部分再循环至CPO反应器；

(j) 将所述粗甲醇料流的至少一部分分离成甲醇料流和水料流；和

(k) 任选地冷却CPO反应器；其中冷却CPO反应器包括通过CPO反应器和裂化单元之间的热传递加热裂化单元同时冷却CPO反应器。

16. 权利要求15所述的方法，其中氢富集成气的M比等于或大于约1.8；并且其中氢富集成气的 H_2/CO 摩尔比大于约2.0。

17. 权利要求15所述的方法，其中第一氢气回收单元和第二氢气回收单元中的每一个可以独立地包括变压吸附 (PSA) 单元、膜分离单元、低温分离单元或其组合。

18. 权利要求15所述的方法，其中第二烃包括乙烷，其中裂化单元包括乙烷裂化器，并且其中烯烃包括乙烯。

19. 一种生产合成气的方法，所述方法包括将催化部分氧化 (CPO) 反应物混合物进料至CPO反应器；其中所述CPO反应物混合物包含氧气、第一烃、至少一部分贫氢料流和任选的蒸汽；其中所述贫氢料流包含氢气、甲烷和任选的 C_{2-3} 烃；其中所述CPO反应物混合物中的至少

一部分烃通过CP0反应在CP0反应器中反应以产生合成气；其中所述CP0反应物混合物中的烃包含第一烃、甲烷和任选的C₂₋₃烃；其中所述CP0反应器包含CP0催化剂；其中所述合成气包含氢气(H₂)、一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)、水和未反应的烃；并且其中所述CP0反应物混合物包含小于约15mol%的量的氢气。

20. 权利要求19所述的方法，其中所述贫氢料流包含来自裂化单元的气流、来自精炼厂的气流、燃料气流、来自燃料气集管的燃料气或其组合。

由通过催化部分氧化结合裂化制得的合成气生产甲醇的方法

技术领域

[0001] 本公开涉及生产甲醇的方法,更具体地涉及由通过例如甲烷的烃的催化部分氧化(CPO)制得的合成气生产甲醇的方法。

背景技术

[0002] 合成气(syngas)是包含一氧化碳(CO)和氢气(H₂)以及少量二氧化碳(CO₂)、水(H₂O)和未反应的甲烷(CH₄)的混合物。合成气通常用作生产甲醇和氨的中间体,以及形成用作润滑剂或燃料的合成石油的中间体。尽管其它烃源,例如精炼厂排气、石脑油原料、重质烃、煤、生物质等可用于合成气生产,合成气通常通过天然气的蒸汽重整(蒸汽甲烷重整或SMR)来生产。SMR是吸热过程,需要大量的能量输入来驱动反应向前进行。常规的吸热技术如SMR生产的合成气的H₂含量高于合成甲醇所需的H₂含量。通常,SMR生产M比为2.6至2.98的范围内的合成气,其中M比是被定义为(H₂-CO₂)/(CO+CO₂)的摩尔比。

[0003] 在自热重整(ATR)工艺中,部分天然气作为燃料燃烧以驱动天然气转化为合成气,导致相对低的H₂浓度和相对高的CO₂浓度。常规的甲醇生产工厂利用联合重整(CR)技术,其将SMR与自热重整(ATR)配对以减少合成气中存在的H₂量。ATR产生H₂含量低于甲醇合成所需含量的合成气。通常,ATR产生M比为1.7至1.84范围内的合成气。在CR技术中,可以调节SMR和ATR的天然气进料体积流量,以达到2.0至2.06的总合成气M比。此外,CR合成气的H₂含量大于甲醇合成所需的H₂含量。而且,SMR是高度吸热的过程,而SMR技术的吸热性需要燃烧燃料来驱动合成气的合成。因此,SMR技术降低了甲醇合成过程的能效。

[0004] 合成气也通过天然气的催化部分氧化(CPO或CPO_x)来生产(非商业上)。CPO过程采用将烃进料部分氧化成包含CO和H₂的合成气。CPO过程是放热的,因此不需要外部供热。然而,所产生的合成气的组成不适于甲醇合成,例如由于H₂含量降低。此外,在CPO过程中,由于导致催化剂失活的升高或失控的CPO温度,维持期望的催化剂活性和生产率可能具有挑战性。CPO反应是放热的,并可导致CPO催化剂床的高的温升,这反过来可导致催化剂失活。因此,持续需要开发通过管理反应温度的CPO过程生产合成气,以及生产适于甲醇生产过程的合成气。

附图说明

[0005] 为了详细描述所公开方法的优选方面,现将参考附图,其中:

[0006] 图1示出了用于甲醇生产过程的系统的示意图;

[0007] 图2示出了用于甲醇生产过程的另一个系统的示意图;和

[0008] 图3示出了用于甲醇生产过程的又一个系统的示意图。

具体实施方式

[0009] 本文公开了生产合成气和烯烃的方法,所述方法包括:(a)将催化部分氧化(CPO或CPO_x)反应物混合物进料至CPO反应器;其中CPO反应物混合物包含氧气、第一烃和任选的蒸

汽 (steam) ; 其中CP0反应物混合物的至少一部分通过CP0反应在CP0反应器中反应以产生CP0反应器流出物; 其中CP0反应器包含CP0催化剂; 其中CP0反应器流出物包含氢气 (H_2)、一氧化碳 (CO)、二氧化碳 (CO_2)、水和未反应的第一烃, 并且其中CP0反应器流出物的特征在于CP0反应器流出物的M比, 其中M比是被定义为 $(H_2 - CO_2) / (CO + CO_2)$ 的摩尔比; (b) 将裂化单元进料进料至裂化单元以产生裂化单元产物流、富氢料流和烃回收料流; 其中裂化单元进料包含第二烃; 其中第一烃和第二烃相同或不同; 其中裂化单元产物流包含烯烃; 其中富氢料流包含 H_2 、甲烷和任选的未反应的第二烃; 并且其中所述烃回收料流包含 C_{4+} 烃; 和 (c) 使CP0反应器流出物的至少一部分与富氢料流的至少一部分接触以产生氢富集成气, 其中氢富集成气的特征在于氢富集成气的M比, 并且其中氢富集成气的M比大于CP0反应器流出物的M比。在一些方面, 可以将富氢料流引入氢气回收单元以产生氢富集料流和烃富集料流, 其中氢富集料流可以进一步与CP0反应器流出物接触以产生氢富集成气。可以将烃回收料流进料至CP0反应器。第一烃和/或第二烃可以包括甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、石脑油、天然气、天然气液体、伴生气、井口气、富集气、石蜡、页岩气、页岩液体、流化催化裂化 (FCC) 尾气、精炼工艺气体、烟道气、来自燃料气集管的燃料气或其组合; 且烯烃可以包括乙烯。合成气可进一步用于甲醇生产过程。

[0010] 为了将合成气的 H_2/CO 摩尔比调节至大于约1.7-1.9的值, 本文公开的方法示出了用于提高 H_2/CO 摩尔比和/或降低合成气中的烃浓度 (例如降低甲烷残留 (methane slip)) 的方法。在一个方面, 具有富氢含量的蒸汽裂化器排气可以以任何合适的比例与CP0反应器流出物混合, 以提供 H_2/CO 摩尔比大于约2.0的氢富集成气。在另一个方面, 具有贫氢含量的蒸汽裂化器排气可以与新鲜甲烷或天然气混合, 并连同氧气进料至CP0反应器。在这样的方面, 存在于蒸汽裂化器排气中的残余 H_2 可以 (1) 增加所产生的合成气的 H_2 含量, 和/或 (2) 通过 H_2 燃烧增加CP0催化剂床中的反应温度, 其中升高的温度增加CP0反应速率以及对CO和 H_2 的选择性。通过在浸没在CP0催化剂床中的盘管中裂化乙烷, 可以避免CP0反应器中的失控温度。由CP0反应产生的过程热可进一步用于裂化位于CP0催化剂床外部的盘管中的乙烷。

[0011] 除了在操作实施例中或在另外指出的情况下, 说明书和权利要求书中使用的涉及成分的量、反应条件等的所有数字或表达应理解为在所有情况下都被术语“约”修饰。本文公开了各种数值范围。因为这些范围是连续的, 所以它们包括最小值和最大值之间的每个值。列举相同特征或组分的所有范围的端点可独立组合, 并且包括所列举的端点。除非另外明确指出, 否则本申请中规定的各种数值范围都是近似值。针对相同组分或性质的所有范围的端点包括端点且可独立组合。术语“从大于0至...的量”是指指定的组分以大于0的某个量存在, 并且最高到较高的指定量并包括较高的指定量。

[0012] 术语“一 (a)”、“一 (an)”和“所述 (the)”不表示对数量的限制, 而是表示存在至少一个所引用的项目。如本文所用, 单数形式一 (a)”、“一 (an)”和“所述 (the)”包括复数的所指对象。

[0013] 如本文所用, “其组合”包括一个或多个所列举的元素, 任选地包括未列举的类似元素, 例如包括一个或多个指定组分的组合, 任选地包括具有基本相同功能的未具体指定的一个或多个其他组分。如本文所用, 术语“组合”包括共混物、混合物、合金、反应产物等。

[0014] 在整个说明书中对“一个方面”、“另一个方面”、“其他方面”、“一些方面”等的引用

是指结合该方面描述的特定元素(例如,特征、结构、性质和/或特性)被包括在本文所述的至少一个方面中,并且可以存在于或不存在于其他方面中。此外,应当理解,所描述的元素可以在各个方面以任何合适的方式组合。

[0015] 如本文所用,术语“抑制”或“减少”或“防止”或“避免”或这些术语的任何变型包括任何可测量的减少量或完全抑制以实现期望的结果。如本文所用,术语“有效”是指足以实现期望的、预期的或意图的结果。如本文所用,术语“包含(comprising)”(和任何形式的包含,如“包含(comprise)”和“包含(comprises)”、“具有(having)”(和任何形式的具有,如“具有(have)”和“具有(has)”、“包括(including)”(和任何形式的包括,如“包括(includes)”和“包括(include)”或“含有(containing)”(和任何形式的含有,例如“含有(contains)”和“含有(contain)”是包括性的或开放式的,且不排除额外的、未列举的元素或方法步骤。

[0016] 除非另有定义,本文使用的技术和科学术语与本领域技术人员通常理解的含义相同。本文使用标准命名法描述化合物。例如,任何未被任何指定基团取代的位置应理解为由指定的键或氢原子填充其化合价。不在两个字母或符号之间的连接号(“-”)用于指示取代基的连接点。例如,-CHO通过羰基的碳连接。如本文所用,术语“C_x烃”和“C_x”是可互换的,指具有x个碳原子(C)的任何烃。例如,术语“C₄烃”和“C₄”都指具有正好4个碳原子的任何烃,例如正丁烷、异丁烷、环丁烷、1-丁烯、2-丁烯、异丁烯、丁二烯等或其组合。如本文所用,术语“C_{x+}烃”是指具有等于或大于x个碳原子(C)的任何烃。例如,术语“C₂₊烃”是指具有2个或更多碳原子的任何烃,例如乙烷、乙烯、C₃、C₄、C₅等。

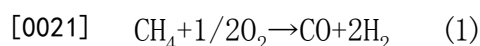
[0017] 参考图1,公开了甲醇生产系统1000。甲醇生产系统1000大体包含催化部分氧化(CPO或CPO_x)反应器100;甲醇反应器200;气液分离器300;蒸馏单元400;第一氢气(H₂)回收单元500;和裂化单元600。参考图2,公开了甲醇生产系统2000。甲醇生产系统2000大体包含CPO反应器100;甲醇反应器200;气液分离器300;蒸馏单元400;第一H₂回收单元500;和裂化单元600。参考图3,公开了甲醇生产系统3000。甲醇生产系统3000大体包含CPO反应器100;甲醇反应器200;气液分离器300;蒸馏单元400;第一H₂回收单元500;裂化单元600;和第二H₂回收单元700。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,图1-3所示的甲醇生产系统部件可以通过任何合适的导管(例如,管、料流等)彼此流体连通(如指示流体流动方向的连接线所示)。共同的附图标记是指在一个或多个附图中存在的共同的部件,并且特定部件的说明通常适用于存在该部件的各个附图,除非本文中另有指出。

[0018] 在一个方面,本文公开的方法可包括在CPO反应器100中通过CPO反应使CPO反应物混合物10反应以产生CPO反应器流出物(例如合成气)的步骤;其中CPO反应物混合物10包含烃(例如第一烃、第二烃)和氧气;其中CPO反应器100包含CPO催化剂;并且其中CPO反应器流出物(例如合成气)包含氢气(H₂)、一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)、水和未反应的烃(例如未反应的第一烃、未反应的第二烃)。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,根据CPO反应物混合物10的组成,从CPO反应器100回收的所得CPO反应器流出物(例如合成气)的组成可以变化。

[0019] 例如,并根据图1中甲醇生产系统1000的配置,CPO反应物混合物可以包含O₂、第一烃、任选的至少一部分烃回收料流71(例如C₄₊烃)和任选的蒸汽;并且可以从CPO反应器100回收CPO反应器流出物15,其中CPO反应器流出物15包含H₂、CO、CO₂、水和未反应的烃(例如第

一烃和任选的C₄₊烃)。作为另一个示例,并根据图2中甲醇生产系统2000的配置,CP0反应物混合物可以包含O₂、第一烃、至少一部分贫氢料流72(例如H₂、CH₄、任选的第二烃如C₂₋₃烃)、任选的至少一部分烃回收料流71(例如C₄₊烃)和任选的蒸汽;并且可以从CP0反应器100回收合成气17,其中合成气17包含H₂、CO、CO₂、水和未反应的烃(例如CH₄、第一烃、任选的第二烃、任选的C₄₊烃)。作为又一个示例,并根据图3中甲醇生产系统3000的配置,CP0反应物混合物可以包含氧气、第一烃、任选的至少一部分烃回收料流71(例如C₄₊烃)、任选的至少一部分烃富集料流76(例如甲烷、任选的第二烃如C₂₋₃烃)和任选的蒸汽;并且可以从CP0反应器100回收合成气18,其中合成气18包含H₂、CO、CO₂、水和未反应的烃(例如第一烃、任选的甲烷、任选的第二烃、任选的C₄₊烃)。

[0020] 通常,CP0反应基于燃料(例如各种烃)的部分燃烧,并且在甲烷的情况下,CP0可以由反应式(1)表示:



[0022] 不希望受理论限制,副反应可以与反应式(1)中描述的CP0反应一起发生;并且这样的副反应可以例如通过是放热反应的烃燃烧产生CO₂和H₂O。如本领域技术人员将理解的,在本公开的帮助下,并且不希望受理论限制,由反应式(1)表示的CP0反应可以产生氢气与一氧化碳(H₂/CO)的摩尔比为理论化学计量极限2.0的合成气。不希望受理论限制,H₂/CO摩尔比的理论化学计量极限2.0是指反应式(1)所表示的CP0反应对于每1摩尔CO产生2摩尔H₂,即H₂/CO摩尔比为(2摩尔H₂/1摩尔CO)=2。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,实际上不能实现CP0反应中H₂/CO摩尔比的理论化学计量极限2.0,因为反应物(例如烃、氧)以及产物(例如H₂、CO)在用于CP0反应的条件下发生副反应。如本领域技术人员将理解的,在本公开的帮助下,并且不希望受理论限制,在O₂的存在下,CO和H₂可以分别被氧化成CO₂和H₂O。可以通过水煤气变换(WGS)反应的平衡进一步改变CO、H₂、CO₂和H₂O的相对量(例如组成),这将在下文中更详细地讨论。可在CP0反应器100中发生的副反应可直接影响所产生的合成气(例如CP0反应器流出物15、合成气流出物;合成气17;合成气18)的M比,其中M比是被定义为(H₂-CO₂)/(CO+CO₂)的摩尔比。在不存在任何副反应(理论上)的情况下,由反应式(1)表示的CP0反应产生M比为2.0的合成气。然而,副反应的存在(实际上)降低了H₂并增加了CO₂,从而产生了M比低于2.0的合成气。

[0023] 此外,不希望受理论限制,反应式(1)中描述的CP0反应是放热的多相催化反应(即温和放热反应),并且它发生在单个反应器单元中,例如CP0反应器100(与合成气生产的常规方法(例如蒸汽甲烷重整(SMR)-自热重整(ATR)组合)情况下的多于一个反应器单元相反)。虽然可以将烃的部分氧化作为均相反应进行,但是不存在催化剂的情况下,烃的均相部分氧化过程造成过高的温度、长的停留时间以及过多的焦炭形成,这强烈地降低了部分氧化反应的可控性,并且可能不能在单个反应器单元中产生所需质量的合成气。而且,不希望受理论限制,CP0反应相当耐化学中毒,因此允许使用多种烃原料,包括一些含硫的烃原料;这在某些情况下可以提高催化剂的寿命和生产率。相比之下,常规的ATR工艺具有更严格的进料要求,例如在进料中的杂质含量(例如ATR的进料被脱硫)以及烃组成(例如ATR主要使用富含CH₄的进料)方面。

[0024] 在一个方面,适用于本文公开的CP0反应的烃(例如第一烃、第二烃)可以包括甲烷(CH₄)、乙烷、丙烷、丁烷、石脑油、天然气、天然气液体、伴生气、井口气、富集气、石蜡、页岩

气、页岩液体、流化催化裂化(FCC)尾气、精炼工艺气体、烟道气、来自燃料气集管的燃料气等或其组合。所述烃(例如第一烃、第二烃)可以包括任何合适的烃源,并且可以含有 C_1 - C_6 烃以及一些较重质的烃。

[0025] 在一个方面,CP0反应物混合物10可以包含天然气。通常,天然气主要由甲烷构成,但也可以含有乙烷、丙烷和更重质的烃(例如异丁烷、正丁烷、异戊烷、正戊烷、己烷等)以及非常少量的氮气(N_2)、氧气、 CO_2 、硫化化合物和/或水。天然气可从多种来源提供,包括但不限于气田、油田、煤田、页岩田的压裂、生物质、填埋气等或其组合。在一些方面,CP0反应物混合物10可包含 CH_4 和 O_2 。

[0026] 天然气可以包含任何合适量的甲烷。在一些方面,天然气可以包含生物气。例如,天然气可包含约45mol%至约80mol%甲烷、约20mol%至约55mol% CO_2 和小于约15mol%的 N_2 。

[0027] 在一个方面,天然气可以包含等于或大于约45mol%、约50mol%、约55mol%、约60mol%、约65mol%、约70mol%、约75mol%、约80mol%、约82mol%、约84mol%、约86mol%、约88mol%、约90mol%、约91mol%、约92mol%、约93mol%、约94mol%、约95mol%、约96mol%、约97mol%、约98mol%、或约99mol%的量的 CH_4 。

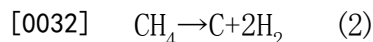
[0028] 在一些方面,适用于本文公开的CP0反应的烃(例如第一烃)可以包含 C_1 - C_6 烃、 N_2 (例如,约0.1mol%至约15mol%,或约0.5mol%至约11mol%,或约1mol%至约7.5mol%,或约1.3mol%至约5.5mol%) 和 CO_2 (例如,约0.1mol%至约2mol%,或约0.2mol%至约1mol%,或约0.3mol%至约0.6mol%)。例如,适用于本文公开的CP0反应的烃(例如第一烃)可以包含 C_1 烃(约89mol%至约92mol%); C_2 烃(约2.5mol%至约4mol%); C_3 烃(约0.5mol%至约1.4mol%); C_4 烃(约0.5mol%至约0.2mol%); C_5 烃(约0.06mol%);和 C_6 烃(约0.02mol%);和任选的 N_2 (约0.1mol%至约15mol%)、 CO_2 (约0.1mol%至约2mol%)、或 N_2 (约0.1mol%至约15mol%) 和 CO_2 (约0.1mol%至约2mol%) 两者。

[0029] CP0反应物混合物10中使用的氧气可以包含100%氧气(基本上纯的 O_2)、氧气(可以通过膜分离过程获得)、工业氧气(可以含有一些空气)、空气、富氧空气、含氧气体化合物(例如NO)、含氧混合物(例如 O_2/CO_2 、 O_2/H_2O 、 $O_2/H_2O_2/H_2O$)、氧自由基生成剂(例如 CH_3OH 、 CH_2O)、羟基自由基生成剂等或其组合。

[0030] 在一个方面,CP0反应物混合物10的特征可以在于,碳与氧(C/O)的摩尔比小于约3:1、或者小于约2.6:1、或者小于约2.4:1、或者小于约2.2:1、或者小于约2:1、或者小于约1.9:1、或者等于或大于约2:1、或者等于或大于约2.2:1、或者等于或大于约2.4:1、或者等于或大于约2.6:1、或者约0.5:1至约3:1、或者约0.7:1至约2.5:1、或者约0.9:1至约2.2:1、或者约1:1至约2:1、或者约1.1:1至约1.9:1、或者约2:1至约3:1、或者约2.2:1至约3:1、或者约2.4:1至约3:1、或者约2.6:1至约3:1,其中C/O摩尔比是指反应物混合物中烃的碳(C)的总摩尔数除以反应物混合物中氧气(O_2)的总摩尔数。例如,当CP0反应物混合物10中唯一的碳源是 CH_4 时, CH_4/O_2 摩尔比与C/O摩尔比相同。作为另一个示例,当CP0反应物混合物10含有除 CH_4 之外的其他碳源,例如乙烷(C_2H_6)、丙烷(C_3H_8)、丁烷(C_4H_{10})等时,C/O摩尔比说明每种化合物中碳的摩尔数(例如,1摩尔 C_2H_6 中2摩尔C、1摩尔 C_3H_8 中3摩尔C、1摩尔 C_4H_{10} 中4摩尔C等。)如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,CP0反应物混合物10中的C/O摩尔比可以与其它反应器工艺参数(例如温度、压力、流速等)一起调节,以提供具有所需组成

的合成气(例如具有所需 H_2/CO 摩尔比的合成气;具有所需 CO_2 含量的合成气;等等)。可以调节CP0反应物混合物10中的C/O摩尔比,以在合成气中提供减少量的未转化的烃。可以基于CP0流出物温度来调节CP0反应物混合物10中的C/O摩尔比,以降低(例如最小化)合成气(例如,CP0反应器流出物15,合成气流出物;合成气17;合成气18)的未转化的烃含量。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,当合成气进一步用于甲醇生产过程中时,合成气中存在的未转化的烃可不合期望地积聚在甲醇反应回路中,从而降低甲醇生产过程的效率。

[0031] 在一个方面,CP0反应物混合物10中的一部分烃(例如第一烃、第二烃)可以经历生成碳(C)和 H_2 的热分解反应,例如如反应式(2)所示:



[0033] 升高的温度促进了烃(例如甲烷)的分解反应,并增加了CP0反应器流出物(例如合成气)中的 H_2 含量。如本领域技术人员将理解的,在本公开的帮助下,并且不希望受理论限制,虽然CP0反应物混合物10中进行分解反应(例如如反应式(2)所示的分解反应)的烃的百分比随着CP0反应物混合物10中的C/O摩尔比的增加而增加,但是甚至在CP0反应物混合物10中相对低的C/O摩尔比(例如,CP0反应物混合物10中的C/O摩尔比小于约2:1)下,一部分烃也可以进行生成C和 H_2 的分解反应。

[0034] CP0反应是放热反应(例如多相催化反应;放热的多相催化反应),其通常在包含催化活性金属,即对催化CP0反应有活性的金属的CP0催化剂的存在下进行。催化活性金属可以包含贵金属(例如Pt、Rh、Ir、Pd、Ru、Ag等或其组合);非贵金属(例如Ni、Co、V、Mo、P、Fe、Cu等或其组合);稀土元素(例如La、Ce、Nd、Eu等或其组合);其氧化物等或其组合。通常,贵金属是在含水环境中抗腐蚀和抗氧化的金属。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,CP0催化剂的组分(例如,诸如贵金属、非贵金属、稀土元素的金属)可以是相分离的或者在同一相中结合。

[0035] 在一个方面,适用于本公开的CP0催化剂可以是负载型催化剂和/或非负载型催化剂。在一些方面,负载型催化剂可以包含载体,其中所述载体可以是催化活性的(例如载体可以催化CP0反应)。例如,催化活性载体可以包含金属网纱或金属丝网(例如Pt网纱或金属丝网);催化活性金属整体式催化剂等。在其它方面,负载型催化剂可以包含载体,其中载体可以是催化惰性的(例如载体不能催化CP0反应),例如 SiO_2 ;碳化硅(SiC);氧化铝;催化惰性的整体式载体等。在其他方面,负载型催化剂可以包含催化活性载体和催化惰性载体。

[0036] 在一些方面,可以将CP0催化剂洗涂到载体上,其中载体可以是催化活性的或惰性的,并且其中载体可以是整料、泡沫、不规则催化剂颗粒等。

[0037] 在一些方面,CP0催化剂可以是整料、泡沫、粉末、颗粒等。适用于本公开的CP0催化剂颗粒形状的非限制性示例包括圆柱形、盘状、球形、板状、椭圆形、等径形、不规则形、立方体形、针状等或其组合。

[0038] 在一些方面,载体包括无机氧化物、 α 、 β 或 θ 氧化铝(Al_2O_3)、活化的 Al_2O_3 、二氧化硅(SiO_2)、二氧化钛(TiO_2)、氧化镁(MgO)、氧化锆(ZrO_2)、氧化镧(III)(La_2O_3)、氧化钇(III)(Y_2O_3)、氧化铈(IV)(CeO_2)、沸石、ZSM-5、钙钛矿氧化物、水滑石氧化物等或其组合。

[0039] 在2017年6月21日提交的题为“Improved Reactor Designs for Heterogeneous Catalytic Reactions”的美国临时专利申请No.62/522,910(2018年6月18日提交的国际申

请No.PCT/IB2018/054475),和2017年6月19日提交的题为“An Improved Process for Syngas Production for Petrochemical Applications”的美国临时专利申请No.62/521,831(2018年6月18日提交的国际申请No.PCT/IB2018/054470)中更详细地描述了适用于本公开的CP0工艺、CP0反应器、CP0催化剂和CP0催化剂床配置,其中的每一个通过整体引用并入本文。

[0040] 在一个方面,适用于本公开的CP0反应器(例如CP0反应器100)可以包括管式反应器、连续流反应器、固定床反应器、流化床反应器、移动床反应器、提升管型反应器、鼓泡床反应器、循环床反应器、沸腾床反应器、回转窑反应器等或其组合。

[0041] 在一些方面,CP0反应器100的特征可以在于选自以下的至少一个CP0操作参数:CP0反应器温度(例如CP0催化剂床温度);CP0进料温度(例如CP0反应物混合物温度);目标CP0流出物温度;CP0压力(例如CP0反应器压力);CP0接触时间(例如CP0反应器接触时间);CP0反应物混合物中的C/O摩尔比;CP0反应物混合物中蒸汽与碳(S/C)的摩尔比,其中S/C摩尔比是指反应物混合物中水(H₂O)的总摩尔数除以反应物混合物中烃的碳(C)的总摩尔数;及其组合。为了本文公开的目的,CP0流出物温度是在合成气离开CP0反应器(CP0反应器100)的位点处测量的合成气(例如CP0反应器流出物15,合成气流出物;合成气17;合成气18)的温度,例如,在CP0反应器出口处测量的合成气温度、合成气流出物的温度、出口合成气流出物的温度。为了本文公开的目的,CP0流出物温度(例如目标CP0流出物温度)被认为是操作参数。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,CP0反应器操作参数,例如CP0进料温度;CP0压力;CP0接触时间;CP0反应物混合物中的C/O摩尔比;CP0反应物混合物中的S/C摩尔比等的选择,决定了合成气流出物(例如CP0反应器流出物15,合成气流出物;合成气17;合成气18)的温度以及合成气流出物(例如CP0反应器流出物15,合成气流出物;合成气17;合成气18)的组成。此外,如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,监测CP0流出物温度可以提供反馈,用于根据需要改变其他操作参数(例如CP0进料温度;CP0压力;CP0接触时间;CP0反应物混合物中的C/O摩尔比;CP0反应物混合物中的S/C摩尔比等),以使CP0流出物温度与目标CP0流出物温度相匹配。此外,如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,目标CP0流出物温度是期望的CP0流出物温度,并且CP0流出物温度(例如测量的CP0流出物温度、实际的CP0流出物温度)可以与目标CP0流出物温度一致或不一致。在CP0流出物温度不同于目标CP0流出物温度的方面,可以调节(例如修改)一个或多个CP0操作参数(例如CP0进料温度;CP0压力;CP0接触时间;CP0反应物混合物中的C/O摩尔比;CP0反应物混合物中的S/C摩尔比等),以使CP0流出物温度与目标CP0流出物温度相匹配(例如相同、一致)。CP0反应器100可以在可提供具有所需组成的合成气(例如具有所需H₂/CO摩尔比的合成气;具有所需CO₂含量的合成气等)的任何合适的操作参数下操作。

[0042] CP0反应器100的特征可以在于,CP0进料温度为约25℃至约600℃、或者约25℃至约500℃、或者约25℃至约400℃、或者约50℃至约400℃、或者约100℃至约400℃。在CP0反应物混合物包含蒸汽的方面,CP0进料温度可以高达约600℃、约575℃、约550℃或约525℃。在CP0反应物混合物不包含蒸汽的方面,CP0进料温度可以高达约450℃、约425℃、约400℃或约375℃。CP0反应器100的特征可以在于,CP0流出物温度(例如目标CP0流出物温度)等于或大于约300℃、约600℃、约700℃、约750℃、约800℃或约850℃、或者约300℃至约1600℃、或者约600℃至约1400℃、或者约600℃至约1300℃、或者约700℃至约1200℃、或者约750℃

至约1150℃、或者约800℃至约1125℃、或者约850℃至约1100℃。

[0043] 在一个方面,CP0反应器100的特征可以在任何合适的反应器温度和/或催化剂床温度。例如,CP0反应器100的特征可以在,反应器温度和/或催化剂床温度等于或大于约300℃、约600℃、约700℃、约750℃、约800℃、或约850℃、或者约300℃至约1600℃、或者约600℃至约1400℃、或者约600℃至约1300℃、或者约700℃至约1200℃、或者约750℃至约1150℃、或者约800℃至约1125℃、或者约850℃至约1100℃。

[0044] CP0反应器100可以在可提供具有所需组成的合成气(例如具有所需 H_2/CO 摩尔比的合成气;具有所需 CO_2 含量的合成气等)的任何合适的温度分布(profile)下操作。CP0反应器100可以在绝热条件、非绝热条件、等温条件、近等温条件等下操作。为了本文公开的目的,术语“非绝热条件”是指其中反应器进行外部热交换或传递(例如反应器被加热;或反应器被冷却)的工艺条件,其可以是直接热交换和/或间接热交换。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,术语“直接热交换”和“间接热交换”是本领域技术人员已知的。相比之下,术语“绝热条件”是指其中反应器不进行外部热交换(例如反应器不被加热;或反应器不被冷却)的工艺条件。通常,外部热交换意味着需要能量输入和/或输出的外部热交换系统(例如冷却系统;加热系统)。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,外部热传递也可以由归因于辐射热传递、传导热传递、对流热传递等或其组合的催化剂床(或反应器)的热损失产生。例如,催化剂床可以参与与外部环境和/或与催化剂床上游和/或下游的反应器区的热交换。

[0045] 为了本文公开的目的,术语“等温条件”是指允许反应器和/或催化剂床的基本恒定的温度(例如等温温度)的工艺条件(例如CP0操作参数),所述基本恒定的温度可以被定义为在整个反应器和/或催化剂床上分别变化小于约 $\pm 10^\circ C$ 、约 $\pm 9^\circ C$ 、约 $\pm 8^\circ C$ 、约 $\pm 7^\circ C$ 、约 $\pm 6^\circ C$ 、约 $\pm 5^\circ C$ 、约 $\pm 4^\circ C$ 、约 $\pm 3^\circ C$ 、约 $\pm 2^\circ C$ 或约 $\pm 1^\circ C$ 的温度。此外,为了本文公开的目的,术语“等温条件”是指有效提供具有所需组成(例如所需的 H_2/CO 摩尔比;所需的 CO_2 含量等)的合成气的工艺条件(例如CP0操作参数),其中等温条件包括反应器和/或催化剂床的温度变化小于约 $\pm 10^\circ C$ 。CP0反应器100可以在可提供等温条件的任何合适的操作参数下操作。

[0046] 为了本文公开的目的,术语“近等温条件”是指允许反应器和/或催化剂床的相当恒定的温度(例如接近等温的温度)的工艺条件(例如CP0操作参数),所述相当恒定的温度可被定义为在整个反应器和/或催化剂床上分别变化小于约 $\pm 100^\circ C$ 、约 $\pm 90^\circ C$ 、约 $\pm 80^\circ C$ 、约 $\pm 70^\circ C$ 、约 $\pm 60^\circ C$ 、约 $\pm 50^\circ C$ 、约 $\pm 40^\circ C$ 、约 $\pm 30^\circ C$ 、约 $\pm 20^\circ C$ 、约 $\pm 10^\circ C$ 、约 $\pm 9^\circ C$ 、约 $\pm 8^\circ C$ 、约 $\pm 7^\circ C$ 、约 $\pm 6^\circ C$ 、约 $\pm 5^\circ C$ 、约 $\pm 4^\circ C$ 、约 $\pm 3^\circ C$ 、约 $\pm 2^\circ C$ 或约 $\pm 1^\circ C$ 的温度。在一些方面,近等温条件允许反应器和/或催化剂床的温度变化小于约 $\pm 50^\circ C$,或者小于约 $\pm 25^\circ C$,或者小于约 $\pm 10^\circ C$ 。此外,为了本文公开的目的,术语“近等温条件”被理解为包括“等温”条件。

[0047] 此外,为了本文公开的目的,术语“近等温条件”是指有效提供具有所需组成(例如所需的 H_2/CO 摩尔比;所需的 CO_2 含量等)的合成气的工艺条件(例如CP0操作参数),其中近等温条件包括整个反应器和/或催化剂床的温度变化小于约 $\pm 100^\circ C$ 。

[0048] 在一个方面,本文公开的方法可以包括在近等温条件下进行CP0反应以产生合成气,其中近等温条件包括整个反应器和/或催化剂床的温度变化小于约 $\pm 100^\circ C$ 。CP0反应器100可以在可提供近等温条件的任何合适的操作参数下操作。近等温条件可以由各种工艺

和催化剂变量提供,例如温度(例如热交换或热传递)、压力、气体流速、反应器配置、催化剂床配置、催化剂床组成、反应器横截面积、原料气分级、原料气注入、原料气组成等或其组合。不希望受理论限制,术语“热传递”或“热交换”是指在两个系统(例如两个反应器,例如CP0反应器和裂化反应器)之间交换或传递的热能,术语“热传递”或“热交换”对于本文公开的目的可互换使用。

[0049] 在一些方面,可以通过热交换或热传递来实现目标CP0流出物温度和/或近等温条件。热交换可以包括加热反应器;或冷却反应器。在一个方面,可以通过冷却反应器来实现目标CP0流出物温度和/或近等温条件。在另一个方面,可以通过加热反应器来实现目标CP0流出物温度和/或近等温条件。在一些方面,可以通过直接热交换和/或间接热交换来实现目标CP0流出物温度和/或近等温条件。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,术语“直接热交换”和“间接热交换”是本领域技术人员已知的。热交换可以包括外部热交换、外部冷却剂流体冷却、反应冷却、液氮冷却、低温冷却、电加热、电弧加热、微波加热、辐射加热、天然气燃烧、太阳能加热、红外加热、在CP0反应物混合物中使用稀释剂等或其组合。例如,反应冷却可以通过在与反应器相结合(例如位于反应器中)的冷却盘管/夹套中进行吸热反应来实现。

[0050] 在一些方面,可以通过从CP0反应器中移除过程热来实现目标CP0流出物温度和/或近等温条件。在其他方面,可以通过向CP0反应器供热来实现目标CP0流出物温度和/或近等温条件。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,CP0反应器可能需要经历加热和冷却两者,以达到目标CP0流出物温度和/或近等温条件。

[0051] 在一个方面,热交换或热传递可以包括将冷却剂例如稀释剂引入反应器(例如,CP0反应器100)中,以降低反应器温度和/或催化剂床温度,同时提高冷却剂的温度和/或改变冷却剂的相。冷却剂可以是反应性的或非反应性的。冷却剂可以是液态和/或蒸气态。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,冷却剂可以充当阻燃剂;例如通过降低反应器内的温度,通过改变气体混合物的组成,通过减少烃至CO₂的燃烧等。

[0052] 在一些方面,CP0反应物混合物10可进一步包含稀释剂,其中如本文所公开的,稀释剂有助于通过热交换实现目标CP0流出物温度和/或近等温条件。稀释剂可以包括水、蒸汽、惰性气体(例如氩气)、N₂、CO₂等或其组合。通常,稀释剂对于CP0反应是惰性的,例如,稀释剂不参与CP0反应。然而,如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,一些稀释剂(例如,水、蒸汽、CO₂等)可能在反应器内经历除CP0反应之外的化学反应,并且可以改变所得合成气的组成,这将在下文中更详细地描述;而其他稀释剂(例如N₂、氩气(Ar))可能不参与改变所得合成气组成的反应。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,稀释剂可用于改变所得合成气的组成。稀释剂可以任何合适的量存在于CP0反应物混合物10中。

[0053] 在一个方面,可以通过从CP0反应器100中移除过程热(Q_{out}),例如冷却CP0反应器100,例如通过加热裂化反应器和/或加热水以产生蒸汽,来实现目标CP0流出物温度和/或近等温条件。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,“向外”指的正Q(箭头13的方向)表示热量从该特定反应器传递,例如该特定反应器被冷却。例如,图1-3中的 Q_{out} 13表示热量从CP0反应器100传递(例如CP0反应器100被冷却),例如分别传递到裂化过程和/或蒸汽生产过程。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,“向内”指的正Q(箭

头13的方向)表示热量传递至该特定的系统/单元/反应器,例如该特定的系统/单元/反应器被加热。

[0054] 在一些方面,热传递可包括冷却CP0反应器100同时加热裂化反应器(例如裂化单元600中的裂化反应器),其中裂化反应器可任选地通过乙烷裂化生产乙烯。在一个方面,可以将裂化单元进料60进料至裂化反应器,其中裂化单元进料包含第二烃,例如烷烃(例如乙烷、丙烷、丁烷、石脑油等或其组合);其中第二烃的至少一部分在裂化反应器中进行吸热裂化反应以产生裂化反应器产物料流;并且其中裂化反应器产物料流包含烯烃(例如乙烯)、氢气和未反应的烷烃。在其他方面,热传递可以包括冷却CP0反应器100同时加热水以产生蒸汽。在一些方面,CP0反应器100可以包括水冷反应器。CP0反应器100可以具有用于将水转化为蒸汽的内部和/或外部冷却元件。例如,用于将水转化为蒸汽的导管可以用作CP0反应器100中的内部冷却元件,其中来自CP0反应的一部分过程热加热这样的导管内的水,从而将水转化为蒸汽。作为另一个示例,冷却外部夹套可以用于将水转化为蒸汽。在2019年1月2日提交的题为“Catalyst Activity Management in Catalytic Partial Oxidation”的美国临时专利申请No.62/787,620和2019年2月26日提交的题为“An Integrated Process for the Production of Syngas and Olefins by Catalytic Partial Oxidation and Cracking”的No.62/810,629中更详细地描述了CP0工艺与裂化工艺和/或蒸汽生产工艺的热传递集成,其中的每一个通过整体引用并入本文。

[0055] 在一些方面,热传递(例如提供实现目标CP0流出物温度和/或近等温条件的热传递)排除了在合成气流出物(例如CP0反应器流出物15,合成气流出物;合成气17;合成气18)离开CP0反应器(例如CP0反应器100)之后与合成气流出物(例如CP0反应器流出物15,合成气流出物;合成气17;合成气18)的热传递。在其他方面,热传递(例如提供实现目标CP0流出物温度和/或近等温条件的热传递)可包括在合成气流出物(例如CP0反应器流出物15,合成气流出物;合成气17;合成气18)离开CP0反应器(例如CP0反应器100)之后与合成气流出物(例如CP0反应器流出物15,合成气流出物;合成气17;合成气18)的热传递。

[0056] CP0反应器100的特征可以在于,CP0压力(例如,在反应器出口或出口处测量的反应器压力)等于或大于约1巴、约10巴、约20巴、约25巴、约30巴、约35巴、约40巴或约50巴,或者小于约30巴、约25巴、约20巴或约10巴,或者约1巴至约90巴、或者约1巴至约70巴、或者约1巴至约40巴、或者约1巴至约30巴、或者约1巴至约25巴、或者约1巴至约20巴、或者约1巴至约10巴、或者约20巴至约90巴、或者约25巴至约85巴、或者约30巴至约80巴。

[0057] CP0反应器100的特征在于CP0接触时间为约0.001毫秒(ms)至约5秒(s)、或者约0.001ms至约1s、或者约0.001ms至约100ms、或者约0.001ms至约10ms、或者约0.001ms至约5ms、或者约0.01ms至约1.2ms。通常,包含催化剂的反应器的接触时间是指化合物(例如该化合物的分子)与催化剂接触(例如在催化剂床内)所花费的平均时间量,例如化合物(例如该化合物的分子)通过催化剂床所花费的平均时间量。为了本文公开的目的,小于约5ms的接触时间可被称为“毫秒制(millisecond regime)”(MSR);并且如本文公开的以小于约5ms的接触时间为特征的CP0工艺或CP0反应可分别称为“毫秒制”-CP0(MSR-CP0)工艺或反应。在一些方面,CP0反应器100的特征可以在于接触时间为约0.001ms至约5ms,或者约0.01ms至约1.2ms。

[0058] 除非另有说明,本文公开的所有CP0操作参数适用于本文公开的所有实施方案。如

本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,可以调整每个CP0操作参数以提供期望的合成气质量,例如具有期望组成的合成气(例如,具有期望 H_2/CO 摩尔比的合成气;具有所需 CO_2 含量的合成气等)。例如,可以调整CP0操作参数以提供合成气的增加的 H_2 含量。作为另一个实施例,可以调整CP0操作参数以提供合成气的降低的 CO_2 含量。作为又一个实施例,可以调节CP0操作参数,以提供合成气中的降低的未反应的烃(例如,未反应的 CH_4)的含量。

[0059] 在一个方面,CP0反应物混合物10可进一步包含稀释剂,例如水和/或蒸汽、 CO_2 、 N_2 、氩气等。CP0反应器100可在可以提供具有所需组成(例如所需的 H_2/CO 摩尔比;所需的 CO_2 含量等)的CP0反应器流出物(例如合成气)的任何合适的操作条件(例如CP0操作参数)下操作;例如,CP0反应器可以通过将水和/或蒸汽、以及任选的 CO_2 引入CP0反应器来操作。

[0060] 当反应器中存在碳时(例如焦炭;由反应式(2)所示的分解反应产生的C),水和/或蒸汽稀释剂可与碳反应并产生额外的CO和 H_2 ,例如如反应式(3)所示:



[0062] 如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,CP0反应器100中水和/或蒸汽的存在可以减少CP0反应器100中焦炭的量。

[0063] 进一步,如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,水和/或蒸汽可用于改变所得CP0反应器流出物(例如合成气)的组成。蒸汽可以与甲烷反应,例如如反应式(4)所示:



[0065] 在一个方面,包含水和/或蒸汽的稀释剂可以增加所得CP0反应器流出物(例如合成气)的 H_2 含量。例如,在CP0反应物混合物10包含水和/或蒸汽稀释剂的方面,所得的CP0反应器流出物(例如合成气)的特征可以在于 H_2 与CO的摩尔比,与用不具有水和/或蒸汽稀释剂的包含烃和氧气的反应物混合物进行的、其他方面相似的方法生产的CP0反应器流出物(例如合成气)的 H_2 与CO的摩尔比相比,该摩尔比增加。不希望受理论限制,重整反应(例如如反应式(4)所示)是吸热反应。如反应式(4)所示的重整反应可以去除一部分过程热(例如由放热的CP0反应(例如如反应式(1)所示)产生的热量)。

[0066] 在CP0反应器100中存在水和/或蒸汽的情况下,CO可以通过水煤气变换(WGS)反应与水和/或蒸汽反应形成 CO_2 和 H_2 ,例如如反应式(5)所示:



[0068] 虽然WGS反应可以增加由CP0反应器100产生的合成气的 H_2/CO 摩尔比,但是它也产生 CO_2 。

[0069] 在一个方面,CP0反应器100可以在CP0反应物混合物10中的S/C摩尔比小于约2.4:1、约2:1、约1.5:1、约1:1、约0.8:1、0.5:1,或者约0.01:1至小于约2.4:1、或者约0.05:1至约2:1、或者约0.1:1至约1.5:1、或者约0.15:1至约1:1、或者约0.2:1至约0.8:1的情况下操作。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,引入到CP0反应器中用作本文公开的CP0反应中稀释剂的蒸汽的存在量明显小于蒸汽重整(例如SMR)过程中使用的蒸汽量,因此,与SMR生产的合成气中的 H_2 量相比,本文公开的生产合成气的方法可以生产具有较低 H_2 量的合成气。

[0070] 可以基于所需的CP0流出物温度(例如目标CP0流出物温度)来调节CP0反应物混合

物10中的S/C摩尔比,以增加(例如最大化)CP0反应器流出物(例如合成气)的H₂含量。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,消耗CP0反应器中蒸汽的反应(4)优于在CP0反应器100中的水煤气转换(WGS)反应(5),因为反应(4)允许增加CP0反应器流出物(例如合成气)的H₂含量以及CP0反应器流出物(例如合成气)的M比,其中M比是被定义为(H₂-CO₂)/(CO+CO₂)的摩尔比。此外,如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,反应(4)将水和CO转化为H₂和CO₂两者。

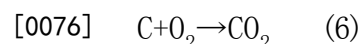
[0071] 在一个方面,在CP0反应器100中根据反应(3)反应的甲烷的量小于在CP0反应器100中根据反应(1)反应的甲烷的量。在一个方面,CP0反应器100中小于约50mol%、或者小于约40mol%、或者小于约30mol%、或者小于约20mol%、或者小于约10mol%的烃(例如甲烷)与蒸汽反应。

[0072] 不希望受理论限制,在CP0反应器100中水和/或蒸汽的存在改变了CP0反应物混合物10的可燃性,从而在CP0反应物混合物10中提供了较宽的实际C/O摩尔比范围。此外,不希望受理论限制,在CP0反应器100中水和/或蒸汽的存在允许在CP0反应物混合物10中使用较低的C/O摩尔比。而且,不希望受理论限制,在CP0反应器100中水和/或蒸汽的存在允许在相对高的压力下操作CP0反应器100。

[0073] 如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,在CP0反应器100中引入水和/或蒸汽可导致CP0反应器流出物(例如合成气)中未反应的烃的量增加。此外,如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,甲醇生产过程通常容许合成气中有限量的未反应的烃。

[0074] 在一些方面,CP0反应器流出物(例如合成气)可包含少于约7.5mol%,或者少于约5mol%,或者少于约2.5mol%的烃(例如未反应的烃、未反应的CH₄)。在这样的方面,可在使用水和/或蒸汽的CP0过程中生产CP0反应器流出物。在这样的方面,CP0反应器流出物可以用于甲醇合成。

[0075] 此外,因为CP0反应物混合物10中存在氧气,所以反应器中存在的碳(例如焦炭;由反应式(2)所示的分解反应产生的C)也可以与氧气反应,例如如反应式(6)所示:



[0077] 当反应器中存在碳(例如焦炭;由反应式(2)所示的分解反应产生的C)时,CO₂(例如作为CP0反应物混合物10的一部分被引入CP0反应器100中和/或由式(6)所示的反应产生)可以与碳反应,例如如反应式(7)所示:



[0079] 从而降低所得CP0反应器流出物(例如合成气)中的CO₂量。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,CP0反应器100中CO₂的存在可降低CP0反应器流出物(例如合成气)中焦炭的量。

[0080] 而且,在干重整反应中,CO₂可以与CH₄反应,例如如反应式(8)所示:



[0082] 从而降低所得CP0反应器流出物(例如合成气)中的CO₂的量。不希望受理论限制,干重整反应(例如如反应式(8)所示)是吸热反应(例如高度吸热反应)。干重整反应可以除去一部分过程热(例如由放热的CP0反应(例如如反应式(1)所示)产生的热)。

[0083] 在一个方面,包含CO₂的稀释剂可以增加所得CP0反应器流出物(例如合成气)的CO含量。例如,在CP0反应物混合物10包含CO₂稀释剂的方面,CP0反应器流出物(例如合成气)的特征可以在于H₂与CO的摩尔比,与用不具有CO₂稀释剂的包含烃和氧气的反应物混合物进行的、其他方面相似的方法生产的CP0反应器流出物(例如合成气)的H₂与CO的摩尔比相比,该摩尔比降低。不希望受理论限制,CO₂可以与CP0反应器100内的焦炭反应并产生额外的CO,例如如反应式(7)所示。此外,不希望受理论限制,CO₂可以参与甲烷的干重整反应,从而产生额外的CO和H₂,例如如反应式(8)所示。甲烷的干重整通常伴随CO₂和H₂之间的反应,这导致额外的CO和水的形成。

[0084] 在CP0反应物混合物10中使用CO₂可以有利地减少例如通过燃烧反应在CP0反应器100中转化为CO₂的烃的量。不希望受理论限制,并且根据勒夏特列原理,随着反应物混合物中CO₂量的增加,烃干重整反应的平衡将朝消耗CO₂的方向转变,从而允许更高量的烃转化为合成气。

[0085] 如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,贫CO₂合成气具有比富CO₂合成气更高的M比:合成气的CO₂含量越低,合成气的M比越高。合成气的CO₂含量可以如2019年1月2日提交的题为“Hydrogen Enrichment in Syngas Produced via Catalytic Partial Oxidation”的共同待审美国临时专利申请62/787,574中更详细描述的那样调节;其通过整体引用并入本文。

[0086] 在一个方面,可以从CP0反应器100回收CP0反应器流出物(例如合成气),其中CP0反应器流出物(例如合成气)包含H₂、CO、水、CO₂和未反应的烃(例如未反应的第一烃、未反应的甲烷、任选的未反应的第二烃、任选的未反应的C₄₊烃)。

[0087] 根据图1中甲醇生产系统1000的配置,CP0反应器流出物15可包含H₂、CO、CO₂、水和未反应的烃(例如第一烃和任选的C₄₊烃)。本文公开的CP0反应器流出物15的特征可以在于,H₂/CO摩尔比大于约1.6、或者大于约1.7、或者大于约1.8、或者大于约1.9、或者大于约2.0。在一些方面,本文公开的CP0反应器流出物15的特征可以在于,H₂/CO摩尔比为约1.6至约2.3、或者约1.7至约2.2、或者约1.8至约2.1。在一个方面,CP0反应器流出物15的特征可以在于,M比等于或大于约1.6、或者等于或大于约1.7、或者等于或大于约1.8、或者约1.6至约2.3、或者约1.7至约2.2、或者约1.8至约2.2。

[0088] 根据图2中的甲醇生产系统2000的配置,合成气17可包含H₂、CO、CO₂、水和未反应的烃(例如甲烷、第一烃、任选的第二烃、任选的C₄₊烃)。本文公开的合成气17的特征可以在于,H₂/CO摩尔比大于约1.7、或者大于约1.8、或者大于约1.9、或者大于约2.0、或者大于约2.1。在一个方面,合成气17的特征可以在于,M比等于或大于约1.7、或者等于或大于约2.0、或者等于或大于约2.1、或者约1.7至约2.4、或者约1.8至约2.2、或者约1.9至约2.1。

[0089] 根据图3中的甲醇生产系统3000的配置,合成气18可包含H₂、CO、CO₂、水和未反应的烃(例如第一烃、任选的甲烷、任选的第二烃、任选的C₄₊烃)。本文公开的合成气18的特征可以在于,H₂/CO摩尔比大于约1.7、或者大于约1.8、或者大于约1.9、或者大于约2.0、或者大于约2.1。在一个方面,合成气18的特征可以在于,M比等于或大于约1.7、或者等于或大于约2.0、或者等于或大于约2.1、或者约1.7至约2.4、或者约1.8至约2.2、或者约1.9至约2.1。

[0090] 在一些方面,CP0反应器流出物和/或合成气(例如CP0反应器流出物15、合成气17、合成气18)可用于下游工艺(例如甲醇生产),而无需进一步处理以分别富集CP0反应器流出

物和/或合成气的 H_2 含量。

[0091] 在其它方面,可以在下游工艺(例如甲醇生产)中使用CP0反应器流出物和/或合成气(例如CP0反应器流出物15、合成气17、合成气18)之前进一步处理CP0反应器流出物和/或合成气(例如CP0反应器流出物15、合成气17、合成气18)。可以处理CP0反应器流出物和/或合成气(例如CP0反应器流出物15、合成气17、合成气18)以富集其 H_2 含量;例如通过使CP0反应器流出物和/或合成气(例如CP0反应器流出物15、合成气17、合成气18)与额外的(例如补充的) H_2 (例如氢气料流51;富氢料流70;氢富集料流75)接触。

[0092] 如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,尽管CP0反应器流出物和/或合成气(例如CP0反应器流出物15、合成气17、合成气18)的特征可以在于 H_2 /CO摩尔比大于约1.8,其可以适用于甲醇合成,但是可以处理CP0反应器流出物和/或合成气(例如CP0反应器流出物15、合成气17、合成气18)以进一步增加其 H_2 含量。此外,如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,可以对CP0反应器流出物和/或合成气(例如CP0反应器流出物15、合成气17、合成气18)进行最小的处理,例如回收未反应的烃、稀释剂、水等,而基本上不改变CP0反应器流出物和/或合成气(例如CP0反应器流出物15、合成气17、合成气18)的 H_2 /CO摩尔比。例如,水可在例如冷凝器中冷凝并从CP0反应器流出物和/或合成气(例如CP0反应器流出物15、合成气17、合成气18)中分离。

[0093] 在一个方面,本文公开的方法可以进一步包括(i)从CP0反应器流出物和/或合成气(例如CP0反应器流出物15、合成气17、合成气18)中回收至少一部分未反应的烃(例如未反应的第一烃、任选的未反应的甲烷、任选的未反应的第二烃、任选的未反应的 C_{4+} 烃)以产生回收的烃,和(ii)将至少一部分回收的烃再循环至CP0反应器100。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,尽管在CP0工艺中可以实现相当高的转化率(例如等于或大于约90%的转化率),但是未转化的烃可以被回收并再循环回至CP0反应器100。在一些方面,至少一部分回收的烃可用作燃料(例如以预热CP0反应物混合物;以加热裂化反应器)和/或进料至裂化单元600。

[0094] 在一个方面,CP0反应器流出物和/或合成气(例如CP0反应器流出物15、合成气17、合成气18)的 CO_2 含量可以小于约7mol%、或者小于约6mol%、或者小于约5mol%、或者小于约4mol%、或者小于约3mol%、或者小于约2mol%、或者小于约1mol%、或者约0.1mol%至约7mol%,或者约0.25mol%至约5mol%,或者约0.5mol%至约3mol%。例如,由反应式(7)和/或(8)表示的副反应可导致CP0反应器流出物和/或合成气(例如CP0反应器流出物15、合成气17、合成气18)的 CO_2 含量为约0.1mol%至约7mol%。

[0095] 在一个方面,CP0反应器流出物和/或合成气(例如CP0反应器流出物15、合成气17、合成气18)的烃含量可以小于约10mol%、或者小于约7.5mol%、或者小于约5mol%、或者小于约4mol%、或者小于约3mol%、或者小于约2mol%、或者小于约1mol%、或者小于约0.1mol%、或者小于约0.01mol%。

[0096] 在一些方面,例如如图1和3所示,本文公开的方法可以包括将裂化单元进料60进料至裂化单元600以产生裂化单元产物料流65、富氢料流70和烃回收料流71的步骤。在其他方面,例如如图2所示,本文公开的方法可以包括将裂化单元进料60进料至裂化单元600以产生裂化单元产物料流65、贫氢料流72和烃回收料流71的步骤。

[0097] 在一个方面,裂化单元600包含裂化反应器和分离单元。在一些方面,例如如图1和

3所示,可以将裂化单元进料60引入裂化反应器以产生裂化反应器产物料流,其中可以将裂化反应器产物料流的至少一部分引入分离单元以产生裂化单元产物料流65、富氢料流70和烃回收料流71。在其他方面,例如如图2所示,可以将裂化单元进料60引入裂化反应器以产生裂化反应器产物料流,其中可以将裂化反应器产物料流的至少一部分引入分离单元以产生裂化单元产物料流65、贫氢料流72和烃回收料流71。

[0098] 裂化单元600可以包括被配置为将饱和烃(例如烷烃)转化为烯烃的任何合适的裂化单元。例如,裂化单元600可以包括被配置为将包含第二烃(例如饱和烃、烷烃)的裂化单元进料60转化为包含烯烃的裂化反应器产物料流的任何合适的裂化反应器。适用于本公开的裂化单元(例如裂化反应器)的非限制性示例包括热裂化单元(例如热裂化反应器)、催化裂化单元(例如催化裂化反应器)、蒸汽裂化单元(例如蒸汽裂化反应器)等或其组合。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,热裂化过程、催化热过程、蒸汽裂化过程等或其组合是本领域技术人员已知的。

[0099] 不希望受理论限制,裂化是指将烷烃转化为烯烃和氢气的吸热反应。通常,如本领域技术人员将理解的,并且在本公开内容的帮助下,必须向裂化反应器供应热量(例如热能)以使产生烯烃的裂化反应能够进行。在一些方面,如本文所公开的,裂化反应器使用的至少一部分热量可由CP0反应器100供应。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开内容的帮助下,来自CP0反应器100的过程热可能不足以供应裂化反应器所需的所有热量。在一个方面,可以燃烧燃料流以供应裂化反应器所需的额外热量。

[0100] 在一些方面,裂化反应器可以包括气体裂化器(例如气体裂化反应器)。例如,在裂化单元进料60包含乙烷和/或丙烷的方面,裂化反应器可以包括气体裂化器。

[0101] 在其他方面,裂化反应器可以包括液体裂化器(例如液体裂化反应器)。例如,在裂化单元进料60包含C₄₊烃,例如丁烷、石脑油馏分(例如石脑油原料)等或其组合的方面;裂化反应器可以包括液体裂化器。

[0102] 在一个方面,适用于进料至本文公开的裂化单元的第二烃可以包含饱和烃,例如烷烃。适用于进料至本文公开的裂化单元的第二烃的非限制性示例可包括烷烃、乙烷、丙烷、丁烷、石脑油等或其组合。在一些方面,第一烃和第二烃可以相同。例如,可以将石脑油进料引入裂化反应器以及CP0反应器。在其他方面,第一烃和第二烃可以不同。作为另一个实施例,可以将乙烷(例如第二烃)引入裂化反应器,并且可以将甲烷(例如第一烃)引入CP0反应器。

[0103] 在一些方面,裂化单元600的分离单元可以包括被配置为将裂化反应器产物料流分离成裂化单元产物料流65、富氢料流70和烃回收料流71的任何合适的分离单元。在其他方面,裂化单元600的分离单元可以包括被配置为将裂化反应器产物料流分离成裂化单元产物料流65、贫氢料流72和烃回收料流71的任何合适的分离单元。

[0104] 裂化反应器产物料流包含烯烃(例如乙烯,以及丙烯、丁烯等)、H₂、甲烷和未反应的第二烃(例如烷烃、乙烷、丙烷、丁烷、石脑油等或其组合)。例如,裂化单元600的分离单元可以采用气液分离、蒸馏、低温蒸馏、萃取蒸馏、选择性吸附、选择性吸收等或其组合。裂化单元600的分离单元可以包括气液分离器、蒸馏塔、低温蒸馏塔、板式和/或填料式分离塔、压缩机、热交换器、冷却塔、变压吸附(PSA)单元等。

[0105] 裂化单元600的分离单元可以包括气液分离器。在一个方面,可以将裂化反应器产

物料流引入气液分离器以产生烃回收料流(例如,烃回收料流71)和第一气体料流。裂化单元600的气液分离器可包括被配置成将裂化反应器产物料流分离成液体料流(例如烃回收料流,例如烃回收料流71)和第一气体料流的任何合适的气液分离器。例如,裂化单元600的气液分离器可以包含气液分离器、闪蒸罐、分离鼓、分离罐、压缩机吸入罐等。液体料流可以作为底部料流从裂化单元600的气液分离器中回收。从裂化单元600的气液分离器回收的液体料流可以包含 C_{4+} 烃,例如丁烷、丁烯、丁二烯、戊烷、戊烯、己烷、己烯、苯、甲苯、二甲苯等或其组合。第一气体料流可以作为顶部料流从裂化单元600的气液分离器中回收。从裂化单元600的气液分离器回收的第一气体料流可以包含 H_2 、甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、 CO_2 、CO等或其组合。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,裂化反应器产物料流的组成、液体料流的组成和第一气体料流的组成都取决于多种因素,例如裂化单元进料60的组成、裂化器的类型、裂化器的操作条件等。

[0106] 在一些方面,可以从液体料流中回收烯烃和/或芳烃的至少一部分以分别产生烯烃和/或芳烃以及烃回收料流71。在一个方面,可以将烃回收料流71的至少一部分71a进料至CP0反应器100。在一个方面,烃回收料流71的至少一部分可以用作燃料(例如以预热CP0反应物混合物;以加热裂化反应器)和/或进料至裂化单元600。

[0107] 在一个方面,第一气体料流可以进一步进行一个或多个分离步骤以回收烯烃(例如裂化单元产物料流65)。在一个方面,可以将第一气体料流分离成第二气体料流和裂化单元产物料流65,例如通过采用任何合适的分离技术,如蒸馏、低温蒸馏、萃取蒸馏、选择性吸附、选择性吸收等或其组合。裂化单元产物料流65可以包含烯烃,例如乙烯和/或丙烯。在一个方面,第二气体料流可以包含 H_2 、 CH_4 、乙烷、丙烷、 CO_2 、CO等或其组合。

[0108] 在一些方面,裂化单元产物料流65可以包含烯烃,例如乙烯、丙烯、丁烯等或其组合。例如,裂化单元产物料流65可以包含已经从第一气体料流中回收的烯烃。在其他方面,裂化单元产物料流65可以进一步包含其他不饱和烃,例如丁二烯、 C_{5-6} 烯烃、 C_{6-8} 芳烃等。例如,裂化单元产物料流65可以包含已经从液体料流中回收的烯烃和其他不饱和烃。裂化单元产物料流65可以进一步进行进一步的纯化或分离过程,例如用于回收一种或多种组分。例如,可以从裂化单元产物料流65中回收乙烯,其中乙烯可以进一步用于聚合过程。

[0109] 在裂化反应器包括气体裂化器,例如乙烷裂化器和/或丙烷裂化器的方面,第二气体料流可以包含相当大量的 H_2 (例如基于第二气体料流总重量的约5wt.%至约65wt.%、或者约15wt.%至约60wt.%、或者约25wt.%至约55wt.%的 H_2),并且为了本文公开的目的,第二气体料流可以称为“富氢料流”(例如富氢料流70)。富氢料流(例如富氢料流70)可以包含相当少量的烃,例如甲烷、未反应的烃(例如乙烷、丙烷)或其组合。例如,基于富氢料流(例如富氢料流70)的总重量,富氢料流(例如富氢料流70)可以包含约35wt.%至约95wt.%、或者约40wt.%至约85wt.%、或者约45wt.%至约75wt.%的烃(例如甲烷、和任选的乙烷和/或丙烷)。

[0110] 在裂化反应器包括液体裂化器,例如石脑油裂化器的方面,第二气体料流可以包含相当少量的 H_2 (例如基于第二气体料流总重量的约0.1wt.%至约25wt.%、或者约0.5wt.%至约15wt.%、或者约1wt.%至约10wt.%的 H_2),并且为了本文公开的目的,第二气体料流可以称为“贫氢料流”(例如贫氢料流72)。贫氢料流(例如贫氢料流72)可以包含相当大量的烃,例如甲烷、未反应的烃(例如乙烷、丙烷)或其组合。例如,基于贫氢料流(例如

贫氢料流72)的总重量,贫氢料流(例如贫氢料流72)可以包含约75wt.%至约99.9wt.%、或者约85wt.%至约99.5wt.%、或者约90wt.%至约99wt.%的烃(例如甲烷、和任选的乙烷和/或丙烷)。

[0111] 在一个方面,可以将贫氢料流72的至少一部分进料至CP0反应器100。在一个方面,贫氢料流72的至少一部分可以用作燃料(例如以预热CP0反应物混合物;以加热裂化反应器)和/或进料至裂化单元600。

[0112] 虽然在将从裂化单元回收的贫氢料流引入CP0反应器的上下文中详细讨论了本公开,但应当理解,可以将任何合适的贫氢料流引入CP0反应器,其中这样的贫氢料流包含相当少量的 H_2 (例如基于贫氢料流总重量的约0.1wt.%至约25wt.%、或者约0.5wt.%至约15wt.%、或者约1wt.%至约10wt.%的 H_2)以及相当大量的烃(例如基于贫氢料流总重量的约75wt.%至约99.9wt.%、或者约85wt.%至约99.5wt.%、或者约90wt.%至约99wt.%的烃)。例如,贫氢料流可以包括来自裂化单元的气流、来自精炼厂的气流、燃料气流、来自燃料气体集管的燃料气或其组合。

[0113] 在一个方面,例如如图1所示,可以将富氢料流70的至少一部分70b引入第二氢气回收单元700(例如PSA单元、膜分离单元、低温分离单元等或其组合)以进一步富集富氢料流70的 H_2 含量;例如从富氢料流70中回收 H_2 。

[0114] 在一个方面,例如如图1和3所示,可以将富氢料流70的至少一部分70c引入第一氢气回收单元500(例如PSA单元、膜分离单元、低温分离单元等或其组合)以进一步富集富氢料流70的 H_2 含量;例如从富氢料流70中回收 H_2 。在这样的方面,可以在引入第一氢气回收单元500之前压缩富氢料流70。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,甲醇生产回路在相当高的压力(例如约70巴-100巴)下运行,因此引入甲醇反应回路的料流(例如富氢料流70的至少一部分70c)必须被压缩至满足甲醇生产回路的压力要求。

[0115] 在一些方面,第一氢气回收单元500和第二氢气回收单元700可以是同一氢气回收单元。在其他方面,第一氢气回收单元500和第二氢气回收单元700可以是不同的氢气回收单元。

[0116] 在一些方面,可以在第二氢气回收单元700中将富氢料流70的至少一部分70b分离成氢富集料流75和烃富集料流76。氢富集料流75包含富氢料流70中的至少一部分 H_2 和任选的烃(例如存在于富氢料流70中的烃,例如甲烷、和任选的乙烷和/或丙烷)。烃富集料流76包含富氢料流70中的至少一部分烃(例如甲烷、和任选的乙烷和/或丙烷)和任选的氢气。在一个方面,氢富集料流75中 H_2 的量大于富氢料流70中 H_2 的量。在一个方面,烃富集料流76中烃的量大于富氢料流70中烃的量。

[0117] 在一个方面,可以将烃富集料流76的至少一部分76a进料至CP0反应器100。在一个方面,至少一部烃富集料流76可以用作燃料(例如以预热CP0反应物混合物;以加热裂化反应器)和/或进料至裂化单元600。

[0118] 在一些方面,烃回收料流71的至少一部分71a和/或富氢料流70的至少一部分可以例如通过CP0反应物混合物10进料至CP0反应器100。烃回收料流71和/或富氢料流70可以提供额外的(例如补充的)烃以在CP0反应器100中进行CP0反应。

[0119] 在其他方面,例如如图2所示,烃回收料流71的至少一部分71a和/或贫氢料流72的至少一部分可以例如通过CP0反应物混合物10进料至CP0反应器100。烃回收料流71和/或贫

氢料流72可以提供额外的(例如补充的)烃以在CP0反应器100中进行CP0反应。

[0120] 在其他方面,例如如图3所示,烃回收料流71的至少一部分71a和/或氢富集料流76的至少一部分76a可以例如通过CP0反应物混合物10进料至CP0反应器100。烃回收料流71和/或氢富集料流76可以提供额外的(例如补充的)烃以在CP0反应器100中进行CP0反应。

[0121] CP0反应物混合物10(例如,富氢料流70、贫氢料流72、烃富集料流76)中存在的H₂可以在氧气的存在下在CP0反应器100中燃烧,从而进一步提高CP0反应器100内的温度。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,CP0反应器内温度的受控升高(与不受控制的失控温度相反)可以提高CP0过程对CO和H₂的选择性,从而向所得的CP0反应器流出物和/或合成气(例如CP0反应器流出物15、合成气17、合成气18)提供增加的H₂/CO摩尔比(例如等于或大于约2.0)。如本文所公开的,由于将H₂引入CP0反应器100而在CP0过程中产生的额外过程热可以进一步用于加热裂化反应器。然而,并且如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,可以引入CP0反应器100的H₂的量由控制(例如调节)CP0反应器中的热量的能力决定(例如控制),以防止不受控制的失控温度。

[0122] 在一个方面,CP0反应物混合物10可以包含小于约20mol%、或者小于约17.5mol%、或者小于约15mol%、或者小于约14mol%、或者小于约12.5mol%、或者小于约10mol%、或者小于约5mol%的量的H₂。

[0123] 在一个方面,富氢料流70可以以有效地在CP0反应物混合物10中提供小于约20mol%、或者小于约14mol%的H₂的量进料至CP0反应器100。

[0124] 在一个方面,贫氢料流72可以以有效地在CP0反应物混合物10中提供小于约20mol%、或者小于约14mol%的H₂的量进料至CP0反应器100。

[0125] 在一个方面,烃富集料流76可以以有效地在CP0反应物混合物10中提供小于约20mol%、或者小于约14mol%的H₂的量进料至CP0反应器100。

[0126] 在将烃回收料流和/或富氢料流引入CP0反应器100的方面,CP0反应器流出物15的M比和/或H₂/CO摩尔比可以分别大于由将不具有烃回收料流和/或不具有富氢料流的CP0反应物混合物进料至CP0反应器,其他方面相似的方法产生的合成气的M比和/或H₂/CO摩尔比。

[0127] 在将烃回收料流和/或贫氢料流引入CP0反应器100的方面,合成气17的M比和/或H₂/CO摩尔比可以分别大于由将不具有烃回收料流和/或不具有贫氢料流的CP0反应物混合物进料至CP0反应器,其他方面相似的方法产生的合成气的M比和/或H₂/CO摩尔比。

[0128] 在将烃回收料流和/或烃富集料流引入CP0反应器100的方面,合成气18的M比和/或H₂/CO摩尔比可以分别大于由将不具有烃回收料流和/或不具有烃富集料流的CP0反应物混合物进料至CP0反应器,其他方面相似的方法产生的合成气的M比和/或H₂/CO摩尔比。

[0129] 在一个方面,烃回收料流71的至少一部分和/或贫氢料流72的至少一部分可以例如通过裂化单元进料60再循环至裂化反应器。在一个方面,烃回收料流71的至少一部分和/或贫氢料流72的至少一部分可以用作燃料,例如用于加热裂化反应器和/或预热CP0反应物混合物。

[0130] 在一个方面,烃回收料流71的至少一部分和/或烃富集料流76的至少一部可以例如通过裂化单元进料60再循环至裂化反应器。在一个方面,烃回收料流71的至少一部分和/或烃富集料流76的至少一部分可以用作燃料,例如用于加热裂化反应器和/或预热CP0反应

物混合物。

[0131] 在一个方面,富氢料流70的至少一部分可以与CP0反应器流出物15的至少一部分接触以产生氢富集成气16,例如如图1所示。氢富集成气16的 H_2/CO 摩尔比大于CP0反应器流出物15的 H_2/CO 摩尔比。氢富集成气16的M比大于CP0反应器流出物15的M比。

[0132] 在另一个方面,合成气18的至少一部分可以与氢富集料流75的至少一部分接触,并且任选地与富氢料流70的至少一部分70a接触,以产生氢富集成气19,例如如图3所示。氢富集成气19的 H_2/CO 摩尔比大于合成气18的 H_2/CO 摩尔比。氢富集成气19的M比大于合成气18的M比。

[0133] 本文公开的氢富集成气16、19的特征可以在于, H_2/CO 摩尔比大于约1.8、或者大于约1.9、或者大于约2.0、或者大于约2.1、或者大于约2.2。在一个方面,本文公开的氢富集成气16、19的特征可以在于,M比等于或大于约1.8、或者等于或大于约2.0、或者等于或大于约2.1、或者约1.8至约2.4、或者约1.9至约2.3、或者约2.0至约2.2。

[0134] 在一个方面,本文公开的氢富集成气16、19的 CO_2 含量可以包含小于约7mol%、或者小于约6mol%、或者小于约5mol%、或者小于约4mol%、或者小于约3mol%、或者小于约2mol%、或者小于约1mol%、或者约0.1mol%至约7mol%,或者约0.25mol%至约5mol%,或者约0.5mol%至约3mol%的量的 CO_2 。氢富集成气16中 CO_2 的量可以小于CP0反应器流出物15中 CO_2 的量。氢富集成气19中 CO_2 的量可以小于合成气18中 CO_2 的量。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,与来自CP0反应器100的流出物料流相比,从裂化器单元600回收的含氢料流可以具有降低的 CO_2 含量。因此,与来自CP0反应器100的流出物料流相比,将从裂化器单元600回收的含氢料流与来自CP0反应器100的流出物料流合并可以产生具有降低的 CO_2 含量的料流。

[0135] 在一个方面,本文公开的氢富集成气16、19可以包含小于约5mol%、或者小于约4mol%、或者小于约3mol%、或者小于约2mol%、或者小于约1mol%、或者小于约0.1mol%、或者小于约0.01mol%的量的烃。氢富集成气16中烃的量可以小于CP0反应器流出物15中烃的量。氢富集成气19中烃的量可以小于合成气18中烃的量。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,与来自CP0反应器100的流出物料流相比,从裂化器单元600回收的含氢料流可以具有降低的烃含量。因此,与来自CP0反应器100的流出物料流相比,将从裂化器单元600回收的含氢料流与来自CP0反应器100的流出物料流合并可以产生具有降低的烃含量的料流。

[0136] 在合成气(例如合成气17、18;氢富集成气16、19)的特征在于M比为约1.8至约2.2的方面,合成气可进一步用于甲醇(CH_3OH)生产。

[0137] 在一个方面,本文公开的生产甲醇的方法可以包括将合成气(例如合成气17、合成气18、氢富集成气16、氢富集成气19或其组合)的至少一部分引入甲醇反应器200以产生甲醇反应器流出物料流30;其中甲醇反应器流出物料流30包含甲醇、水、 H_2 、CO、 CO_2 和烃。甲醇反应器200可以包括适合于由CO和 H_2 进行甲醇合成反应的任何反应器,例如滴流床反应器、流化床反应器、淤浆反应器、环管反应器、冷却多管式反应器等或其组合。

[0138] 通常,CO和 H_2 可以转化为甲醇,例如如反应式(9)所示:



[0140] CO_2 和 H_2 也可以转化为甲醇,例如如反应式(10)所示:



[0142] 不希望受理论限制,合成气的 CO_2 含量越低,甲醇反应器200中产生的水的量就越低。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,由SMR产生的合成气具有相当高的 H_2 含量(与由CP0产生的合成气的 H_2 含量相比),并且具有升高的 H_2 含量的合成气可促进 CO_2 转化为甲醇,例如如反应式(10)所示,这反过来可导致粗甲醇料流(例如粗甲醇料流40)中的水含量增加。

[0143] 由 CO 、 CO_2 和 H_2 合成甲醇是催化过程,并且最通常在铜基催化剂存在下进行。甲醇反应器200可以包含甲醇生产催化剂,例如用于甲醇合成的任何合适的商业催化剂。适用于本公开的甲醇反应器200的甲醇生产催化剂的非限制性示例包括 Cu 、 Cu/ZnO 、 Cu/ThO_2 、 $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Cu/Zr 等或其组合。

[0144] 在一个方面,本文公开的生产甲醇的方法可以包括将甲醇反应器流出物料流30的至少一部分分离成粗甲醇料流40和蒸气料流50的步骤;其中粗甲醇料流40包含甲醇和水;其中蒸气料流50包含 H_2 、 CO 、 CO_2 和烃(例如第一烃和/或第二烃)。甲醇反应器流出物料流30可以在气液分离器300(例如气液分离器、闪蒸罐、分离鼓、分离罐、压缩机吸入罐等)中分离成粗甲醇料流40和蒸气料流50。

[0145] 在一个方面,本文公开的生产甲醇的方法可以包括在蒸馏单元400中将粗甲醇料流40的至少一部分分离成甲醇料流45和水料流46的步骤,其中蒸馏单元400包含一个或多个蒸馏塔。水料流46包含水和残余甲醇。通常,一个或多个蒸馏塔可以基于沸点分离粗甲醇料流40的组分。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,粗甲醇料流40的水含量越高,纯化甲醇所需的蒸馏塔就越多。

[0146] 在一个方面,甲醇料流45可以包含基于甲醇料流45总重量的等于或大于约95wt.%、或者等于或大于约97.5wt.%、或者等于或大于约99wt.%、或者等于或大于约99.9wt.%的量的甲醇。

[0147] 在一个方面,本文公开的生产甲醇的方法可以包括将至少一部分蒸气料流50分离成氢气料流51和残余气料流52的步骤,其中氢气料流51包含蒸气料流50中的至少一部分 H_2 ,并且其中残余气料流52包含 CO 、 CO_2 和烃(例如第一烃和/或第二烃)。蒸气料流50可在第一氢气回收单元500(例如PSA单元、膜分离单元、低温分离单元等或其组合)中分离成氢气料流51和残余气料流52。在一些方面,可以将富氢料流70的至少一部分70c引入第一氢气回收单元500。

[0148] 在一个方面,本文公开的生产甲醇的方法可以包括将氢气料流51的至少一部分51a再循环至甲醇反应器200;例如通过进料至甲醇反应器200的合成气。

[0149] 在一些方面,残余气料流52的至少一部分可以被净化。在其他方面,至少一部分残余气料流52可以用作燃料,例如用于预热CP0反应物混合物10、加热裂化单元600中的裂化反应器等或其组合。

[0150] 在其他方面,可以将残余气料流52的至少一部分52a进料至CP0反应器100。在其他方面,可以将残余气料流52的至少一部分进料至裂化反应器。

[0151] 在一个方面,本文公开的生产甲醇和烯烃的方法可以包括以下步骤:(a)将裂化单元进料60进料至裂化单元600以产生裂化单元产物流65、富氢料流70和烃回收料流71;其中裂化单元进料60包含第二烃;其中裂化单元产物流65包含烯烃;其中富氢料流70包含

H₂、甲烷和任选的未反应的第二烃；并且其中烃回收料流71包含C₄₊烃；(b) 将富氢料流70的至少一部分70b引入第二氢气回收单元700以产生氢富集料流75和烃富集料流76；其中氢富集料流75包含富氢料流70的至少一部分H₂；并且其中烃富集料流76包含富氢料流70的至少一部分烃；(c) 将催化部分氧化 (CPO) 反应物混合物10进料至CPO反应器100；其中CPO反应物混合物10包含氧气、第一烃、任选的烃回收料流71的至少一部分71a和/或烃富集料流76的至少一部分76a、和任选的蒸汽；其中第一烃和第二烃相同或不同；其中CPO反应物混合物的至少一部分烃通过CPO反应在CPO反应器中100反应以产生合成气18；其中CPO反应物混合物中的烃包含第一烃、任选的甲烷、任选的第二烃和任选的C₄₊烃；其中CPO反应器100包含CPO催化剂；其中合成气18包含H₂、CO、CO₂、水和未反应的烃，其中合成气18的特征在于合成气18的M比，其中M比是被定义为 (H₂-CO₂) / (CO+CO₂) 的摩尔比；并且其中合成气18的特征在于合成气18的H₂与CO (H₂/CO) 摩尔比；(d) 使合成气18的至少一部分与氢富集料流75的至少一部分接触以产生氢富集成气19；其中，氢富集成气19的特征在于氢富集成气19的M比，其中氢富集成气19的M比大于合成气18的M比；其中氢富集成气19的特征在于氢富集成气19的H₂/CO摩尔比，并且其中氢富集成气19的H₂/CO摩尔比大于合成气18的H₂/CO摩尔比。(e) 将氢富集成气19的至少一部分引入甲醇反应器200以产生甲醇反应器流出物料流30；其中甲醇反应器流出物料流30包含甲醇、水、H₂、CO、CO₂、甲烷、第一烃、和任选的第二烃和/或C₄₊烃；(f) 将甲醇反应器流出物料流30的至少一部分分离成粗甲醇物流料40和蒸气料流50；其中粗甲醇料流40包含甲醇和水；并且其中蒸气料流50包含H₂、CO、CO₂、甲烷、第一烃、和任选的第二烃和/或C₄₊烃；(g) 将蒸气料流50的至少一部分引入第一氢气回收单元500以产生氢气料流51和残余气料流52，其中氢气料流51包含蒸气料流50的至少一部分H₂，并且其中残余气料流52包含CO、CO₂、甲烷、第一烃、和任选的第二烃和/或C₄₊烃；(h) 将氢气料流51的至少一部分51a再循环至甲醇反应器200；(i) 任选地将残余气料流52的至少一部分52a再循环至CPO反应器100；(j) 在蒸馏单元400中将粗甲醇料流40的至少一部分分离成甲醇料流45和水料流46；和(k) 任选地冷却13CPO反应器100；其中冷却13CPO反应器100包括通过CPO反应器100和裂化单元600之间的热传递加热13' 裂化单元600同时冷却13CPO反应器100。在这样的方面，氢富集成气19的M比可以等于或大于约1.8，氢富集成气19的H₂/CO摩尔比可以大于约2.0。在这样的方面，第二烃可以包括乙烷，其中裂化单元600可以包括乙烷裂化器，并且其中烯烃包括乙烯。

[0152] 在一个方面，本文公开的方法可以包括建立用于生产烯烃和甲醇的模块化系统，其中该模块化系统可以包括裂化单元 (例如裂化单元600)；CPO单元 (例如CPO反应器100)；和甲醇生产单元。模块化系统的每个单元可以安装在可移动平台 (例如滑轨) 上，并运输和放置在油井或气井位置以生产烯烃和甲醇。安装在可移动平台上的模块化系统的每个单元可以有利地运输到远程位置，例如具有产气井口 (例如用于生产天然气和/或伴生气的井口等) 的远程位置。远程位置中的一部分气态烃可以转化为合成气，然后进行甲醇合成，因此液态甲醇将有利地从远程位置运输 (与天然气、伴生气等相反)。与气体管道相比，液体管道通常更有利。在一些方面，所生产的烯烃可以被压缩、储存、运输等。

[0153] 在一个实施方案中，建立至少一个用于在井筒位置处理滞留远程气体的模块化系统可以包括将模块化系统的每个单元运输到井筒位置，其中每个单元可以相对于其他单元同时、顺序或组合运输。因此，每个单元将被设计尺寸和配置成易于运输至井位置。例如，用

于陆地位置工作的单元可以被设计尺寸和配置成用于陆上运输(例如放置在拖车或滑轨上)作为标准或超大牵引式挂车运输。用于海上位置工作的单元可以被设计尺寸和配置成用于船舶运输(例如放置在驳船或滑轨上)。需要时,每个装置可以任选地储存在井筒位置。每个单元可以以协同结构布置或位置在井位置处放置和/或定位(包括在不同的高度,如果需要,例如用于促进重力流动)。

[0154] 在一个方面,与没有将CP0反应器与裂化单元集成的其它相似方法相比,本文公开的生产合成气和烯烃的方法可以有利地显示出一个或多个工艺特征的改进。本文公开的方法可以有利地利用富烃裂化器排气作为CP0反应器的进料,以及利用富氢裂化器排气来增加CP0反应器流出物的 H_2 含量。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,因为CP0反应是放热的,所以与常规的蒸汽重整相比,需要非常少的燃料燃烧形式的供热(例如用于预热供应到合成气产生部分的反应混合物中的反应物)。因此,与蒸汽重整相比,本文公开的生产合成气的方法可以有利地通过燃料燃烧产生更少的 CO_2 。

[0155] 此外,本文公开的方法可以利用来自CP0反应器的过程热来加热裂化单元,从而防止CP0反应器(例如CP0催化剂床)中的失控温度,该失控温度可导致催化剂失活。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,在相对低的C/O比(例如小于约2:1)下操作CP0反应器可导致失控温度,并且因此从CP0反应器中移除热量可有利地使得能够在相对低的C/O比下操作CP0反应器。

[0156] 在一个方面,富氢料流70可以有利地混合到CP0反应物混合物10中,使得所得CP0反应物混合物10的 H_2 含量小于约20mol%,或者小于约14mol%,这允许富氢料流70中的烃用于CP0反应。如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,当裂化反应器是乙烷裂化器时产生富氢料流70。另外,如本领域技术人员将理解的,并且在本公开的帮助下,乙烷以外的原料的裂化导致在排气中具有低 H_2 的裂化器流出物,从而导致贫氢料流(例如贫氢料流72)。在一个方面,贫氢料流72可有利地混合到CP0反应物混合物10中,其中所得的CP0反应物混合物10的 H_2 含量小于约20mol%,或者小于约14mol%。

[0157] 在一个方面,来自乙烷裂化器的排气(例如富氢料流70)比通过裂化乙烷以外的进料而产生的贫氢料流具有更高的 H_2 含量,并且因此富氢料流70可进行 H_2 和未转化的烃的分离,这可通过使用甲醇回路中已有的氢气分离单元(例如第一 H_2 回收单元500)或通过单独的单元(例如第二 H_2 回收单元700)来实现。从氢气分离单元500、700回收的 H_2 可以有利地再循环51a、75至甲醇回路入口,并且未转化的烃可以有利地再循环52a、76a至CPOX反应器100。如本文所公开的,在将来自乙烷裂化器的排气(例如富氢料流70)直接引入(例如在不分离,不回收氢气的情况下)CP0反应器进料(例如CP0反应器混合物10)的方面,所得CP0反应物混合物10在CPOX反应器的组合进料中的 H_2 含量可以小于约20mol%,或者小于约14mol%。

[0158] 在一个方面,本文公开的生产合成气和烯烃的方法可以有利地包括在压缩后将富氢料流70的至少一部分70c引入甲醇回路的第一 H_2 回收单元500。在这样的方面,本文公开的生产合成气和烯烃的方法可以有利地包括将来自第一 H_2 回收单元500的一部分净化流的残余气料流52的至少一部分52a通过CP0反应物混合物10引入CP0反应器100。在这样的方面,富氢料流70中的烃将较少地积聚或不积聚在甲醇回路中,从而减小甲醇回路设备的尺寸。在这样的方面,富氢料流70中的烃可以有利地在CP0反应器100中转化为合成气。在这样

的方面,可以有利地免除第二H₂回收单元(例如第二H₂回收单元700)。通过阅读本公开,本领域技术人员可以清楚本文公开的用于生产合成气和/或甲醇的方法的其他优点。

[0159] 实施例

[0160] 已经一般性地描述了主题,以下实施例作为本公开的特定实施方案被给出,并且用于证明其实践和优点。应当理解,所述实施例是以举例说明的方式给出的,而不旨在以任何方式限制权利要求的说明。

[0161] 实施例1

[0162] 表1示出了通过常规裂化工艺(例如气体裂化工艺)裂化轻质烃原料的产率。

[0163] 表1-轻质烃原料的代表性产率

	乙烷 (%)	丙烷 (%)	丁烷 (%)
单程转化率	60	90	95
单程通过产率 (wt.%)			
CO/CO ₂ /H ₂ S	0.20	0.2	0.4
[0164] H ₂	3.5	1.5	1.0
CH ₄	4.3	23.8	22.5
C ₂ H ₂	0.2	0.7	0.5
C ₂ H ₄	47.7	36.5	34.5
C ₂ H ₆	40.0	3.2	4.5
C ₃ H ₄	0.05	0.5	0.4
C ₃ H ₆	1.15	14.7	16.5
C ₃ H ₈	0.4	10.0	0.4
C ₄ H ₆	1.4	2.65	3.5
[0165] C ₄ H ₈	0.15	1.15	3.2
C ₄ H ₁₀	0.25	n.a	3.4
C ₅ +	0.7	5.1	9.2
总	100	100	100
包括再循环流的最终乙烯产率	80	45.5	38.4

[0166] 其他公开

[0167] 第一方面,其作为一种生产合成气和烯烃的方法,所述方法包括:(a) 将催化部分氧化(CPO)反应物混合物进料至CPO反应器;其中所述CPO反应物混合物包含氧气、第一烃和任选的蒸汽;其中所述CPO反应物混合物的至少一部分通过CPO反应在CPO反应器中反应以产生CPO反应器流出物;其中所述CPO反应器包含CPO催化剂;其中所述CPO反应器流出物包含氢气(H₂)、一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)、水和未反应的第一烃,并且其中CPO反应器流出物的特征在于CPO反应器流出物的M比,其中M比是被定义为(H₂-CO₂)/(CO+CO₂)的摩尔比;(b) 将裂化单元进料进料至裂化单元以产生裂化单元产物料流、富氢料流和烃回收料流;其中所述裂化单元进料包含第二烃;其中第一烃和第二烃相同或不同;其中所述裂化单元产物料流包含烯烃;其中所述富氢料流包含H₂、甲烷和任选的未反应的第二烃;并且其中所述烃

回收料流包含 C_{4+} 烃;和(c)使CP0反应器流出物的至少一部分与富氢料流的至少一部分接触以产生氢富集成气,其中氢富集成气的特征在于氢富集成气的M比,并且其中富氢集成气的M比大于CP0反应器流出物的M比。第二方面,其为第一方面的方法,其中第一烃和/或第二烃包括甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、石脑油、天然气、天然气液体、伴生气、井口气、富集气、石蜡、页岩气、页岩液体、流化催化裂化(FCC)尾气、精炼工艺气体、烟道气、来自燃料气集管的燃料气或其组合;并且其中烯烃包括乙烯。第三方面,其为第一方面和第二方面中任一方面的方法,其中所述氢富集成气包含约0.25mol%至约5mol%的量的二氧化碳。第四方面,其为第一方面至第三方面中任一方面的方法,其中所述裂化单元包括裂化反应器和分离单元;并且其中所述方法进一步包括冷却CP0反应器;其中冷却CP0反应器包括通过CP0反应器和裂化反应器之间的热传递加热裂化反应器同时冷却CP0反应器。第五方面,其为第一方面至第四方面中任一方面的方法,其中所述CP0反应器的特征在于选自由以下组成的组的至少一个CP0操作参数:约25°C至约600°C的CP0进料温度;约300°C至约1600°C的CP0流出物温度;约1巴至约90巴的CP0压力;约0.001毫秒(ms)至约5秒(s)的CP0接触时间;约0.5:1至约3:1的CP0反应物混合物中的碳与氧(C/O)摩尔比,其中C/O摩尔比是指反应物混合物中烃的碳(C)的总摩尔数除以反应物混合物中氧气(O_2)的总摩尔数;约0.01:1至小于约2.4:1的CP0反应物混合物中的蒸汽与碳(S/C)摩尔比,其中S/C摩尔比是指反应物混合物中水(H_2O)的总摩尔数除以反应物混合物中烃的碳(C)的总摩尔数;及其组合。第六方面,其为第一方面至第五方面中任一方面的方法,其中所述氢富集成气的M比等于或大于约1.8。第七方面,其为第一方面至第六方面中任一方面的方法,其中所述氢富集成气的特征在于氢气与一氧化碳(H_2/CO)的摩尔比大于约2.0;并且其中所述氢富集成气的 H_2/CO 摩尔比大于所述CP0反应器流出物的 H_2/CO 摩尔比。第八方面,其为第一方面至第七方面中任一方面的方法,所述方法进一步包括:(i)将氢富集成气的至少一部分引入甲醇反应器以产生甲醇反应器流出物料流;其中甲醇反应器流出物料流包含甲醇、水、 H_2 、CO、 CO_2 、甲烷、第一烃和任意的第二烃;(ii)将甲醇反应器流出物料流的至少一部分分离成粗甲醇料流和蒸气料流;其中所述粗甲醇料流包含甲醇和水;并且其中所述蒸气料流包含 H_2 、CO、 CO_2 、甲烷、第一烃和任意的第二烃;(iii)将蒸气料流的至少一部分引入第一氢气回收单元以产生氢气料流和残余气料流,其中所述氢气料流包含蒸气料流的至少一部分氢气,并且其中残余气料流包含CO、 CO_2 、甲烷、第一烃和任意的第二烃;(iv)将氢气料流的至少一部分再循环至甲醇反应器;和(v)将粗甲醇料流的至少一部分分离成甲醇料流和水料流。第九方面,其为第八方面的方法,其中(1)将残余气料流的至少一部分净化,用作燃料,在步骤(a)中进料至CP0反应器,或其组合;和/或(2)将回收料流的至少一部分烃再循环至裂化单元,用作燃料,在步骤(a)中进料至CP0反应器,或其组合。第十方面,其为一种生产合成气和烯烃的方法,包括(a)将裂化单元进料进料至裂化单元以生产裂化单元产物料流、贫氢料流和烃回收料流;其中所述裂化单元进料包含第二烃;其中所述裂化单元产物料流包含烯烃;其中所述贫氢料流包含 H_2 、甲烷和任意的未反应的第二烃;并且其中所述烃回收料流包含 C_{4+} 烃;和(b)将催化部分氧化(CPO)反应物混合物进料至CPO反应器;其中所述CPO反应物混合物包含氧气、第一烃、至少一部分贫氢料流、和任意的蒸汽和/或至少一部分烃回收料流;其中第一烃和第二烃相同或不同;其中所述CPO反应物混合物中的至少一部分烃通过CPO反应在CPO反应器中反应以产生合成气;其中所述CPO反应物混合物中的烃包含第一烃、甲烷、和任意的第

二烃和/或 C_{4+} 烃;其中所述CP0反应器包含CP0催化剂;其中合成气包含 H_2 、CO、 CO_2 、水和未反应的烃;其中合成气的特征在于合成气的M比,其中M比是被定义为 $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$ 的摩尔比;并且其中合成气的特征在于合成气的氢气与一氧化碳(H_2/CO)摩尔比。第十一方面,其为第十方面的方法,其中(1)合成气的M比等于或大于约1.8;和/或(2)合成气的 H_2/CO 摩尔比大于约2.0。第十二方面,其为第十方面和第十一方面中任一方面的方法,其中所述CP0反应物混合物包含小于约20mol%的量的氢气。第十三方面,其为第十方面至第十二方面中任一方面的方法,其中合成气的M比和/或 H_2/CO 摩尔比分别大于由将不具有贫氢料流的CP0反应物混合物进料至CP0反应器的其他方面相似的方法产生的合成气的M比和/或 H_2/CO 摩尔比。第十四方面,其为第十方面至第十二方面中任一方面的方法,所述方法进一步包括:(i)将合成气的至少一部分引入甲醇反应器以产生甲醇反应器流出物料流;其中所述甲醇反应器流出物料流包含甲醇、水、 H_2 、CO、 CO_2 、甲烷、第一烃、和任选的第二烃和/或 C_{4+} 烃;(ii)将甲醇反应器流出物料流的至少一部分分离成粗甲醇料流和蒸气料流;其中所述粗甲醇料流包含甲醇和水;并且其中所述蒸气料流包含 H_2 、CO、 CO_2 、甲烷、第一烃、和任选的第二烃和/或 C_{4+} 烃;(iii)将蒸气料流的至少一部分引入第一氢气回收单元以产生氢气料流和残余气料流,其中所述氢气料流包含蒸气料流的至少一部分氢气,并且其中残余气料流包含CO、 CO_2 、甲烷、第一烃、和任选的第二烃和/或 C_{4+} 烃;(iv)将氢气料流的至少一部分再循环至甲醇反应器;(v)将粗甲醇料流的至少一部分分离成甲醇料流和水料流;和(vi)任选地将残余气料流的至少一部分再循环至CP0反应器。第十五方面,其为一种生产甲醇和烯烃的方法,所述方法包括:(a)将裂化单元进料进料至裂化单元以产生裂化单元产物料流、富氢料流和烃回收料流;其中所述裂化单元进料包含第二烃;其中所述裂化单元产物料流包含烯烃;其中所述富氢料流包含 H_2 、甲烷和任选的未反应的第二烃;并且其中所述烃回收料流包含 C_{4+} 烃;(b)将富氢料流的至少一部分引入第二氢气回收单元以产生氢富集料流和烃富集料流;其中氢富集料流包含富氢料流的至少一部分 H_2 ;并且其中烃富集料流包含富氢料流的至少一部分烃;(c)将催化部分氧化(CPO)反应物混合物进料至CP0反应器;其中CP0反应物混合物包含氧气、第一烃、任选的至少一部分烃回收料流和/或至少一部分烃富集料流、和任选的蒸汽;其中第一烃和第二烃相同或不同;其中所述CP0反应物混合物中的至少一部分烃通过CP0反应在CP0反应器中反应以产生合成气;其中所述CP0反应物混合物中的烃包含第一烃、任选的甲烷、任选的第二烃和任选的 C_{4+} 烃;其中所述CP0反应器包含CP0催化剂;其中合成气包含 H_2 、CO、 CO_2 、水和未反应的烃;其中所述合成气的其中合成气18的特征在于合成气的M比,其中M比是被定义为 $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$ 的摩尔比;并且其中合成气的特征在于合成气的 H_2 与CO(H_2/CO)摩尔比;(d)使合成气的至少一部分与氢富集料流的至少一部分接触以产生氢富集成气;其中氢富集成气的特征在于氢富集成气的M比,其中氢富集成气的M比大于合成气的M比;其中氢富集成气的特征在于氢富集成气的 H_2/CO 摩尔比,其中氢富集成气的 H_2/CO 摩尔比大于合成气的 H_2/CO 摩尔比;(e)将氢富集成气的至少一部分引入甲醇反应器以产生甲醇反应器流出物料流;其中所述甲醇反应器流出物料流包含甲醇、水、 H_2 、CO、 CO_2 、甲烷、第一烃、和任选的第二烃和/或 C_{4+} 烃;(f)将甲醇反应器流出物料流的至少一部分分离成粗甲醇料流和蒸气料流;其中所述粗甲醇料流包含甲醇和水;并且其中所述蒸气料流包含 H_2 、CO、 CO_2 、甲烷、第一烃、和任选的第二烃和/或 C_{4+} 烃;(g)将蒸气料流的至少一部分引入第一氢气回收单元以产生氢气料流和残余气料流,其中所述氢气

料流包含蒸气料流的至少一部分 H_2 ,并且其中残余气料流包含 CO 、 CO_2 、甲烷、第一烃、和任选的第二烃和/或 C_{4+} 烃;(h)将氢气料流的至少一部分再循环至甲醇反应器;(i)任选地将残余气料流的至少一部分再循环至CPO反应器;(j)将粗甲醇料流的至少一部分分离成甲醇料流和水料流;和(k)任选地冷却CPO反应器;其中冷却CPO反应器包括通过CPO反应器和裂化单元之间的热传递加热裂化单元同时冷却CPO反应器。第十六方面,其为第十五方面的方法,其中氢富集成气的M比等于或大于约1.8,并且其中氢富集成气的 H_2/CO 摩尔比大于约2.0。第十七方面,其为第十五方面和第十六方面中任一方面的方法,其中第一氢气回收单元和第二氢气回收单元中的每一个可以独立地包括变压吸附(PSA)单元、膜分离单元、低温分离单元或其组合。第十八方面,其为第十五方面至第十七方面中任一方面的方法,其中第二烃包括乙烷,其中裂化单元包括乙烷裂化器,并且其中烯烃包括乙烯。第十九方面,其为一种生产合成气的方法,包括将催化部分氧化(CPO)反应物混合物进料至CPO反应器;其中所述CPO反应物混合物包含氧气、第一烃、至少一部分贫氢料流和任选的蒸汽;其中贫氢料流包含 H_2 、甲烷和任选的 C_{2-3} 烃;其中所述CPO反应物混合物中的至少一部分烃通过CPO反应在CPO反应器中反应以产生合成气;其中所述CPO反应物混合物中的烃包含第一烃、甲烷和任选的 C_{2-3} 烃;其中所述CPO反应器包含CPO催化剂;其中合成气包含 H_2 、 CO 、 CO_2 、水和未反应的烃;并且其中所述CPO反应物混合物包含小于约15mol%的量的 H_2 。第二十方面,其为第十九方面的方法,其中贫氢料流包括来自裂化单元的气流、来自炼油厂的气流、燃料气流、来自燃料气集管的燃料气或其组合。

[0168] 为了从本申请提交的任何美国国家阶段申请的目的,本公开中提到的所有出版物和专利通过整体引用并入本文,以描述和公开所述出版物中描述的结构和方法,其可以与本公开的方法结合使用。本文讨论的任何出版物和专利仅对于其在本申请的申请日之前的公开内容而提供。本文的任何内容都不应被解释为承认发明人无权通过在先发明先于这样的公开。

[0169] 在向美国专利商标局提交的任何申请中,提供本申请摘要的目的是为了满足37 C.F.R. §1.72的要求以及37 C.F.R. §1.72 (b)中所述的目的,“使美国专利商标局和公众能够通过粗略的检查快速确定技术公开的性质和要点。”因此,本申请的摘要不旨在用于解释权利要求的范围或限制本文公开的主题的范围。此外,本文可采用的任何标题也不旨在用于解释权利要求的范围或限制本文公开的主题的范围。任何使用过去时态来描述其他被指示为推定的或预言性的示例都不旨在反映该推定的或预言性的示例实际上已被执行。

[0170] 虽然已经示出和描述了本公开的实施方案,但是在不脱离本发明的精神和教导的情况下,可以对其进行修改。本文描述的实施方案和实施例仅是示例性的,而不旨在限制。本文公开的发明的各种变型和修改是可能的,并且在本发明的范围内。

[0171] 因此,保护范围不受上述说明书的限制,而仅由所附权利要求书限制,该范围包括权利要求主题的所有等同方案。每一项权利要求都作为本发明的实施方案并入说明书中。因此,权利要求是进一步的描述,并且是对本发明的详细描述补充。本文引用的所有专利、专利申请和出版物的公开内容通过引入并入本文。

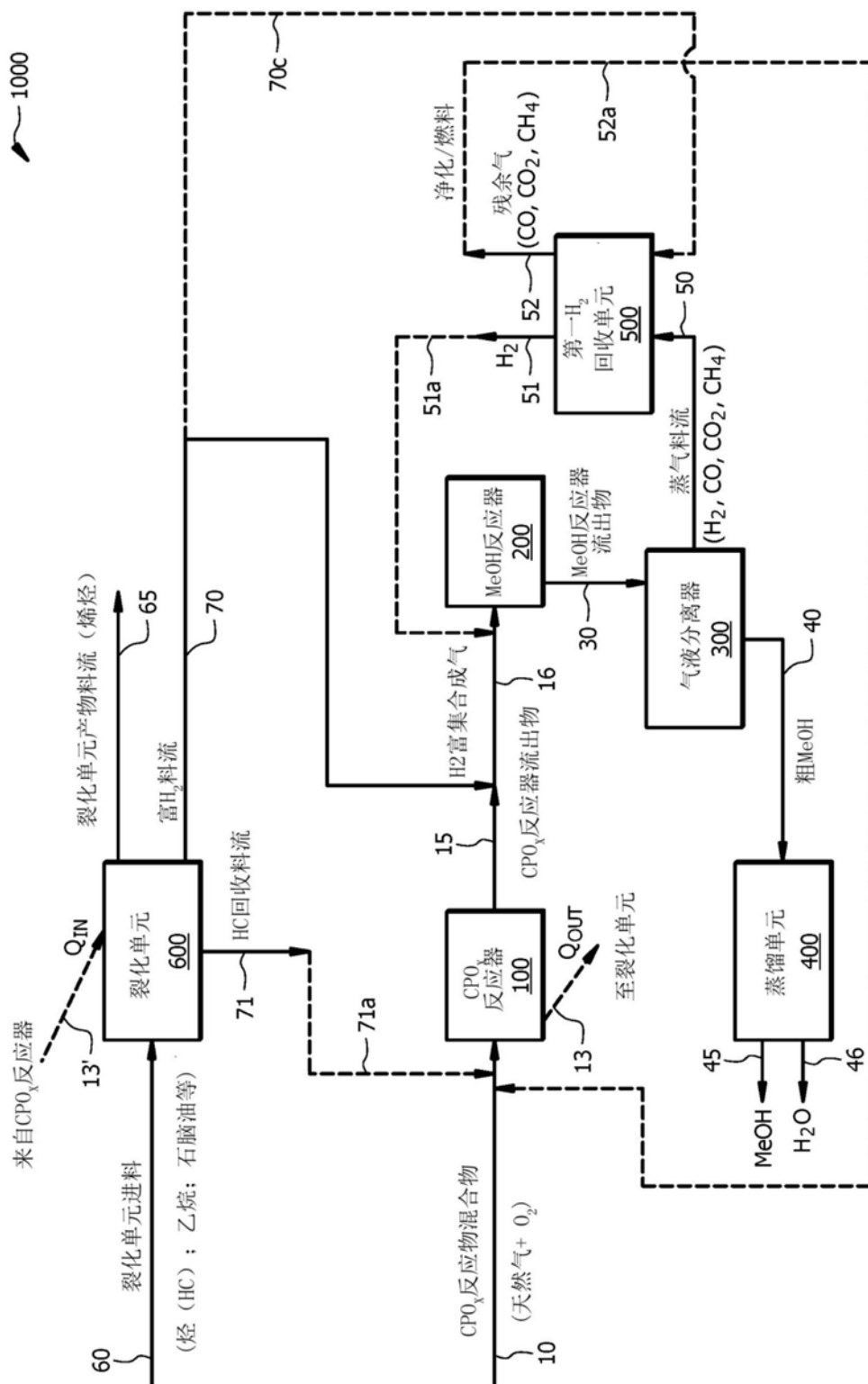


图1

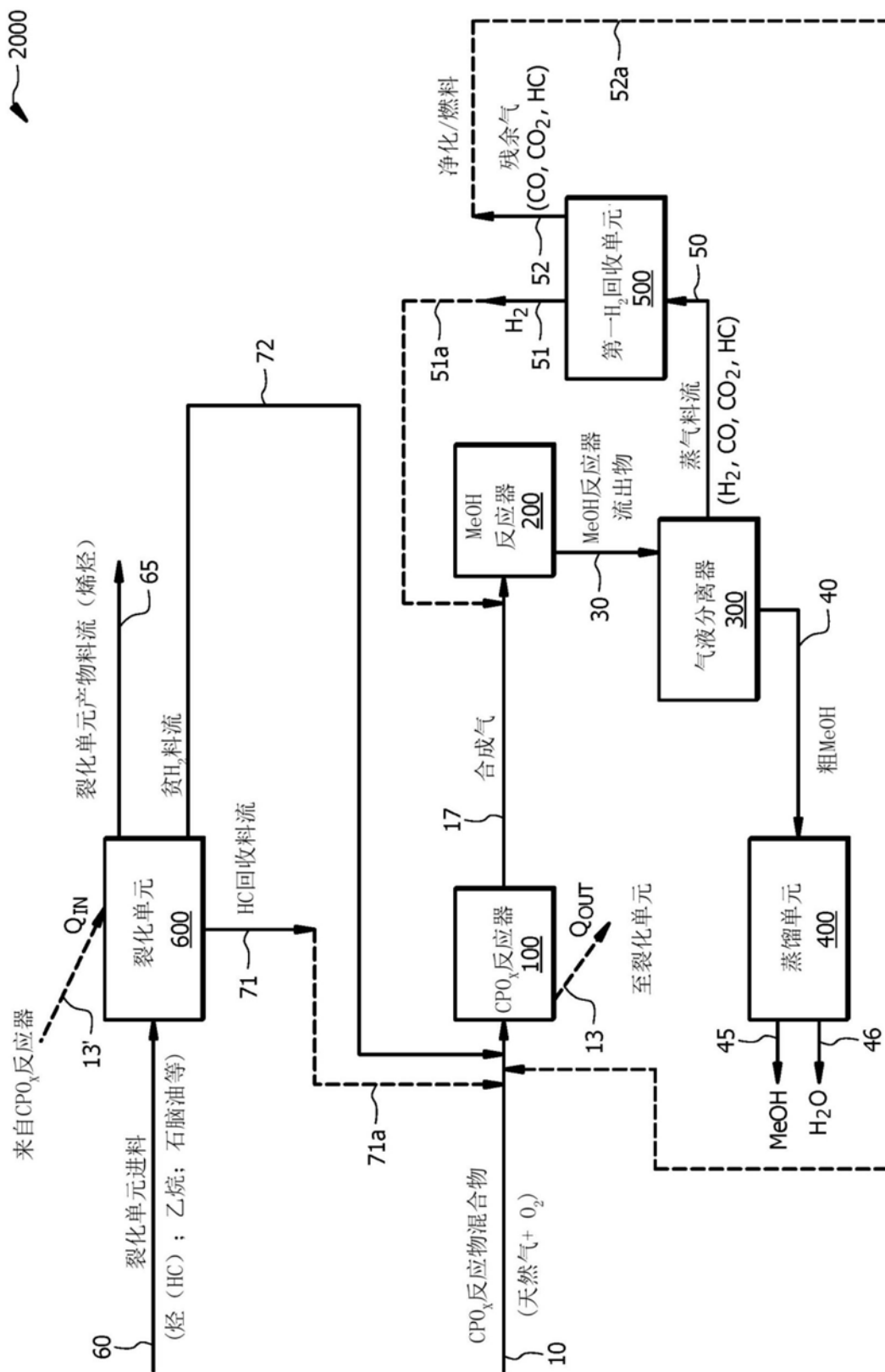


图2

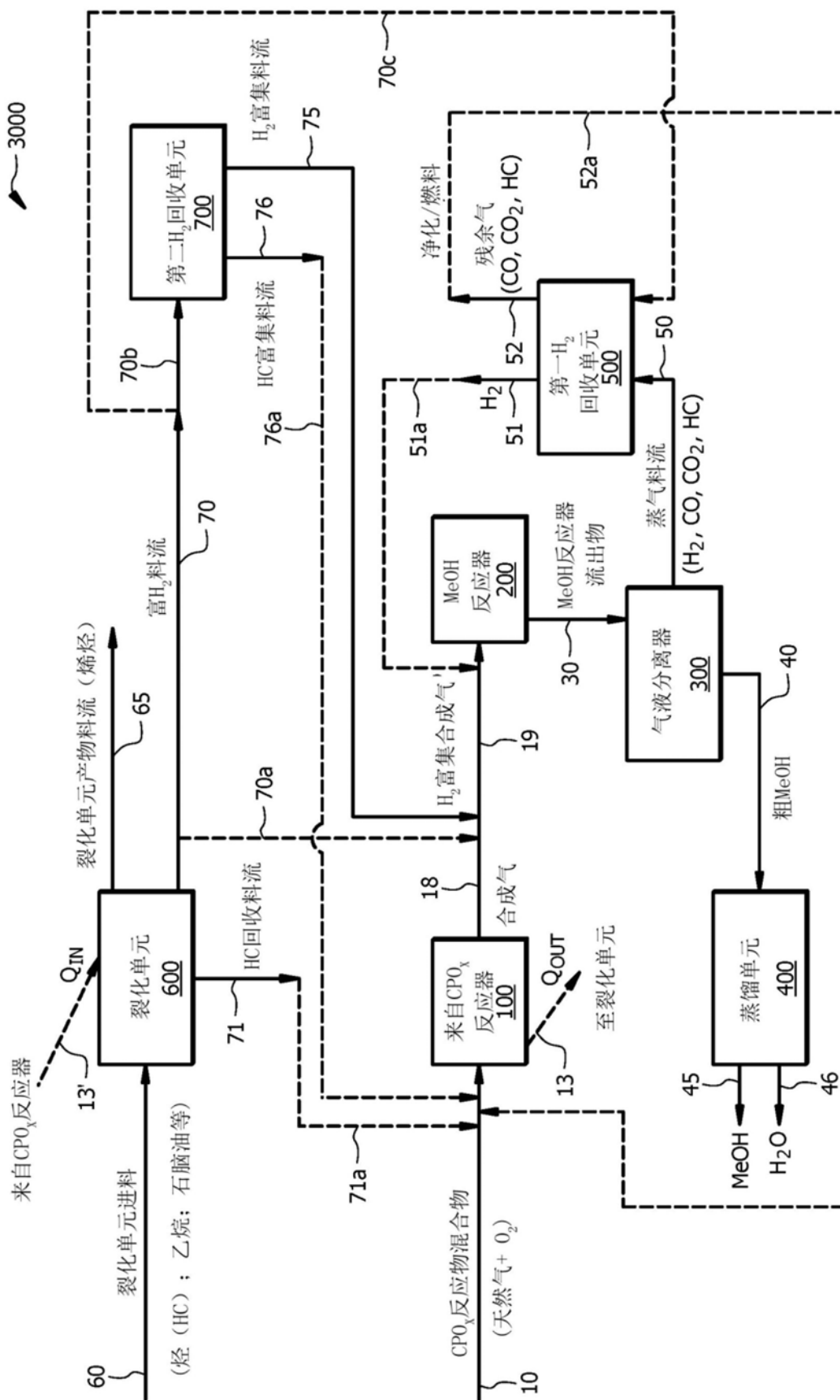


图3