

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201890409** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2018.07.31

(22) Дата подачи заявки
2016.07.26

(51) Int. Cl. *C10G 2/00* (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01)
C10K 3/04 (2006.01)
C01B 3/34 (2006.01)
C01B 3/50 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПАРАФИНОВОГО ПРОДУКТА**

(31) **15178563.1**

(32) **2015.07.28**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2016/067744**

(87) **WO 2017/017083 2017.02.02**

(71) Заявитель:

**ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ
МААТСХАППИЙ Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:

**Шпрахманн Геральд (NL), Уильямс
Пол Джейсон, Ийер Махеш
Венкатараман (US)**

(74) Представитель:

Чекалкин А.Ю., Фелицына С.Б. (RU)

(57) Процесс Фишера-Тропша может быть применен для конверсии углеводородного исходного сырья в обычно жидкие и/или твердые углеводороды (т.е. измеренные при 0°C, 1 бар (100 КПа)). Исходное сырье (например, природный газ, попутный газ, метан угольного пласта, остаточные масляные фракции, биомасса и/или уголь) превращается на первой стадии в смесь водорода и монооксида углерода. Эта смесь часто упоминается как синтез-газ или сингаз. Настоящее изобретение относится к способу получения парафинового продукта из углеродсодержащего исходного сырья и системе получения парафинового продукта из углеродсодержащего исходного сырья.

201890409
A1

201890409

A1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПАРАФИНОВОГО ПРОДУКТА

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу получения парафинового продукта из углеродсодержащего исходного сырья и системе получения парафинового продукта из углеродсодержащего исходного сырья.

Уровень техники

Процесс Фишера-Тропша может быть использован для конверсии углеводородного исходного сырья в обычно жидкие и/или твердые углеводороды (т.е. измеренные при 0°C, 1 бар (100кПа)). Исходный материал (например, природный газ, попутный газ, метан угольного пласта, остаточные масляные фракции, отходы, биомасса и/или уголь) превращается на первой стадии в смесь водорода и монооксида углерода. Эта смесь часто упоминается как синтез-газ или сингаз. Синтез-газ подают в реактор, где он преобразуется на подходящем катализаторе при повышенной температуре и давлении в парафиновые соединения в диапазоне от метана до молекул с высокой молекулярной массой, содержащих до 200 атомов углерода, или, при особых обстоятельствах, даже больше.

Углеводородные продукты, полученные в процессе Фишера-Тропша, могут быть переработаны в различные фракции, например, жидкий углеводородный поток, содержащий главным образом C₅ + -углеводороды, и газообразный углеводородный поток, который содержит метан, диоксид углерода, непрореагировавший монооксид углерода, непрореагировавший водород и низшие углеводороды. Поток газообразного углеводорода может также содержать азот и/или аргон, так как сингаз, отправленный в реактор Фишера-Тропша, может содержать азот и/или аргон.

Газообразный углеводородный поток часто называют отходящим газом Фишера-Тропша. Отходящий газ Фишера-Тропша можно рециркулировать в синтез-газ для производства или в реактор Фишера-Тропша. Иногда более низкие углеводороды удаляются до того, как отходящий газ рециркулируется. Более низкие углеводороды можно удалить, уменьшив температуру отходящего газа и затем применяя разделение газ-жидкость. Однако, когда отходящий газ рециркулируется в синтез-газ для производства или в реактор Фишера-Тропша, компоненты в отходящем газе, которые не принимают участия в реакциях, такие как азот и аргон, занимают пространство реактора. Компоненты, которые не участвуют в реакции Фишера-Тропша, также упоминаются как «инертные».

Уровень инертных газов в реакторе Фишера-Тропша увеличивается с увеличением рециркуляции отходящего газа Фишера-Тропша. Обычно рециркулируют только

относительно небольшую часть отходящего газа. Одна из возможностей состоит в том, чтобы перерабатывать часть отходящего газа Фишера-Тропша в одном или более реакторах Фишера-Тропша и/или в установке для производства синтез-газа, в то время как другая часть отходящего газа используется в качестве топлива. Недостатком этого является то, что только часть атомов углерода углеводородного исходного сырья превращается в требуемые углеводороды C5+. Скорость увеличения количества инертных газов могут быть уменьшена путем обработки отходящего газа до его рециркуляции.

WO2014102393 раскрывает способ извлечения монооксида углерода и диоксида углерода из отходящего газа Фишера-Тропша путем подачи отходящего газа Фишера-Тропша через колонку, содержащую слой адсорбента.

US20080300326-A1 описывает использование способа PSA (адсорбция под давлением) для отделения отходящего газа Фишера-Тропша. Способ производит по меньшей мере один газовый поток, содержащий водород, по меньшей мере один газовый поток, в основном содержащий метан, и по меньшей мере один газовый поток, содержащий диоксид углерода, азот и/или аргон и углеводороды с по меньшей мере 2 атомами углерода.

Существует желание предложить упрощенный способ удаления инертных газов из отходящего газа. При достаточном удалении инертных газов может быть рециркулировано большее количество отходящего газа. Увеличение рециркуляции отходящего газа приводит к увеличению конверсии. Это позволило бы превратить большинство атомов углерода углеводородного исходного сырья в требуемые углеводороды C5+.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение относится к способу получения парафинового продукта из углеродсодержащего исходного сырья включающему следующие стадии:

- i. превращение газовой смеси, содержащей природный газ, в смесь, содержащую водород и монооксид углерода,
- ii. осуществляя реакцию Фишера-Тропша с использованием смеси, полученной на стадии i. и извлечение отходящего газа из реакции Фишера-Тропша и парафинового продукта,
- iii. подачу указанного отходящего газа в блок разделения газа, включающий по меньшей мере одну газоразделительную мембрану,
- iv. получение из упомянутого блока разделения газа газа-пермеата и газа-ретентата,
- v. добавление по меньшей мере части указанного газа-ретентата к природному газу, содержащему газовый поток, подлежащий конверсии на стадии i.

Кроме того, изобретение относится к системе для получения парафинового продукта из углеродсодержащего исходного сырья, включающую в себя следующее:

- i. один или более реакторов для превращения углеродсодержащего исходного сырья в газовую смесь, содержащую водород и монооксид углерода;
- ii. один или более реакторов для проведения реакции Фишера-Тропша, содержащих катализатор Фишера-Тропша;
- iii. один или более блоков разделения газа, включающих в себя мембрану для отделения газа;

где блок разделения газа соединен с одним или более реакторами для преобразования углеродсодержащего исходного сырья таким образом, что газ-ретентат, полученный в одном или более блоках разделения газа, подается в один или более реакторов для преобразования углеродсодержащего исходного сырья.

Подробное описание сущности изобретения

Согласно настоящему изобретению предложено способ получения парафинового продукта из углеродсодержащего исходного сырья. Способ включает в себя в качестве начальной стадии превращение углеродсодержащего исходного сырья в газовую смесь, содержащую водород (H_2) и монооксид углерода (CO), также называемую синтез-газом или сингазом. Известно несколько способов, таких как автоматический термический риформинг (ATR, ATP), частичное окисление и риформинг метанового потока. Сингаз дополнительно содержит аргон и азот.

В настоящем изобретении термин углеродсодержащее исходное сырье включает в себя природный газ, попутный газ, метан угольного пласта, остаточные фракции нефти, биомассу и/или уголь.

В варианте осуществления настоящего изобретения предпочтительным является природный газ.

После превращения исходного сырья в сингаз, сингаз подается в реактор для проведения реакции Фишера-Тропша. В реакторе водород и монооксид углерода преобразуют на подходящем катализаторе (катализатор Фишера-Тропша) при повышенной температуре и давлении в парафиновые соединения в диапазоне от метана до молекул с высокой молекулярной массой, содержащих до 200 атомов углерода. Помимо парафинового продукта получается отходящий газ. Этот отходящий газ содержит воду, метан, диоксид углерода, водород, монооксид углерода, углеводороды C_2 - C_5 , аргон и азот. Отходящий газ может дополнительно содержать углеводороды C_5 +, олефины и спирты.

В варианте осуществления изобретения отходящий газ отводится из реактора вместе с парафиновым продуктом, после чего отходящий газ отделяется от парафинового

продукта. В другом варианте осуществления изобретения отходящий газ и парафиновый продукт выходят из реактора в виде отдельных потоков, и дальнейшее отделение отходящего газа и парафинового продукта не требуется.

Отходящий газ может быть предварительно обработан для удаления кислот, спиртов и углеводородов C5 +. Эти способы обработки хорошо известны в данной области.

Указанный отходящий газ подают в разделительную установку, включающую в себя по меньшей мере одну газоразделительную мембрану. К удивлению, изобретатели обнаружили, что мембраны, описанные в WO2011053403 и WO2013095775, пригодны для использования в условиях, связанных с обработкой отходящего газа. Мембраны обеспечивают отделение инертных газов и двуокиси углерода от других составляющих отходящего газа.

В WO2011053403 и WO2013095775 раскрывают способы производства мембран из углеродного молекулярного сита (MUC, CMS), подходящих для настоящего изобретения. Мембраны CMS (MUC), подходящие для настоящего изобретения, обеспечивают прохождение желаемых газов, подлежащих разделению, двуокись углерода и метан, а также азот и метан.

Для оценки производительности мембранного материала обычно используются два внутренних свойства; «проницаемость» и «селективность». Проницаемость в данном документе определяется как мера внутренней продуктивности мембранного материала; более конкретно, это нормализованный поток парциального давления и толщины, обычно измеряемый в Barrer. Селективность, тем временем, является мерой способности одного газа проникать через мембрану по сравнению с другим газом; например, проницаемость CO₂ по сравнению с CH₄, измеренная как безединичное отношение. В блоке разделения газа отходящий газ контактирует с мембраной, так что некоторые компоненты проходят через мембрану, тогда как другие компоненты нет и остаются в газе-ретентате. В варианте осуществления изобретения, мембрана имеет селективность по отношению диоксид углерода/метан по меньшей мере 35 и предпочтительно по меньшей мере 70. Следовательно, для настоящего изобретения диоксид углерода проникает в мембрану по меньшей мере в 35 раз больше, чем метан. Авторы обнаружили, что мембрана, имеющая такую селективность по отношению к диоксиду углерода/метану, дает хорошие результаты в обработке отходящего газа.

В варианте осуществления изобретения, мембрана имеет селективность по отношению азот/метан по меньшей мере 4,5. В варианте осуществления мембрана из углеродного молекулярного сита имеет селективность по отношению азот/метан не менее

4,5 и селективность по отношению диоксид углерода/метан по меньшей мере 70. Авторы обнаружили, что хорошие результаты получены при обработке отходящего газа. Авторы обнаружили, что хорошие результаты получены с мембранами CMS (МУС), как описано в US20150290596.

Для настоящего изобретения селективность определена при температуре 40°C.

В аспекте изобретения отходящий газ контактирует на стадии iii с по меньшей мере двумя мембранами.

- Одной с селективностью по отношению диоксид углерода/метан по меньшей мере 35 и предпочтительно по меньшей мере 70. Следовательно, для настоящего изобретения диоксид углерода проникает в мембрану по меньшей мере в 35 раз больше, чем метан. Авторы обнаружили, что мембрана, имеющая такую селективность по отношению диоксид углерода/метан, дает хорошие результаты в обработке отходящего газа.

- Одной с селективностью по отношению азот/метан не менее 4,5. В варианте осуществления изобретения мембрана из углеродного молекулярного сита имеет селективность по отношению азот/метан не менее 4,5 и селективность по отношению диоксид углерода/метан по меньшей мере 70. Авторы обнаружили, что хорошие результаты получены при обработке отходящего газа.

В варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере 50% диоксида углерода в расчете на количество, присутствующее в отходящем газе, извлечено в газе-пермеате, предпочтительно по меньшей мере 75% и более предпочтительно по меньшей мере 85% диоксида углерода извлечено в газе-пермеате.

В варианте осуществления настоящего изобретения газоразделительная мембрана представляет собой мембрану из углеродного молекулярного сита, предпочтительно, присутствуют по меньшей мере, две мембраны из углеродного молекулярного сита (CMS, МУС), имеющие различные свойства разделения газа. Изобретатели обнаружили, что мембрана CMS (МУС) подходит для отделения азота от метана в отходящем газе, происходящем из химической реакции.

Мембраны CMS (МУС) изготовлены из полимеров, которые позволяют одному или более из желаемых газов проникать через полимер с разной скоростью диффузии, по сравнению с другими компонентами, так что один из отдельных газов, например диоксид углерода, диффундирует с более высокой скоростью, чем метан, через полимер.

Для использования при изготовлении мембран углеродного молекулярного сита для разделения CO₂ и CH₄ наиболее предпочтительными полимерами являются полиимиды Ultem® 1000, Matrimid® 5218, 6FDA/BPDA-DAM, 6FDA-6FpDA и 6FDA-IPDA.

Примеры других иллюстративных полимеров включают замещенные или незамещенные полимеры и могут быть выбраны из полисульфонов; полистиролов, включая стиролсодержащие сополимеры, такие как сополимеры акрилонитрилстирола, стирол-бутадиеновые сополимеры и сополимеры стирол-винилбензилгалогенида: поликарбонаты; целлюлозные полимеры, такие как ацетатбутират целлюлоза, пропионат целлюлоза, этилцеллюлоза, метилцеллюлоза, нитроцеллюлоза и т.д.; полиамиды и полиимиды, включая арилполиамиды и арилполиимиды; полиэфиры; полиэфиримиды; полиэфиркетоны; полиариленоксида, такие как полифениленоксид и поликсиллоксид; полиамидоэфир-диизоцианат; полиуретаны; полиэфиры (включая полиарилаты), такие как полиэтилентерефталат, полиалкилметакрилаты, полиакрилаты, полифенилентерефталат и т.д. полипирролоны; полисульфиды; полимеры из мономеров, имеющих альфа-олефиновую ненасыщенность, отличную от указанной выше, такие как полиэтилен, полипропилен, полибутен-1, поли-4-метилпентен-1, поливинилы, например поливинилхлорид, поливинилфторид, поливинилхлорид, поливинилфторид, поливиниловый спирт, поливиниловые эфиры, такие как поливинилацетат и поливинилпропионат, поливинилпиридины, поливинилпирролидоны, поливиниловые эфиры, поливинилкетоны, поливинилальдегиды, такие как поливинилформаль и поливинилбутираль, поливиниламида, поливиниламины, поливинилуретаны, поливинилмочевины, поливинилфосфаты, и поливинилсульфаты; полиаллилы; полибензобензимидазол; полигидразины; полиоксидазолы; политриазолы; полибензимидазол; поликарбодимиды; полифосфазины; и т.п., и интерполимеры, включая блок-интерполимеры, содержащие повторяющиеся звенья из вышеуказанного, такие как терполимеры акрилонитрил-винилбромид-натриевая соль парасульфобензилметаллиловых эфиров; и привитые сополимеры и смеси, содержащие любой из вышеперечисленных вариантов. Типичные заместители, обеспечивающие замещенные полимеры, включают галогены, такие как фтор, хлор и бром; гидроксильные группы; низшие алкильные группы; моноциклический арил; низшие алкильные группы и тому подобное.

Предпочтительно полимер представляет собой жесткий, стеклообразный полимер, в противоположность каучукоподобному полимеру или гибкому стекловидному полимеру, стекловидные полимеры отличаются от каучукоподобных полимеров скоростью сегментарной подвижности полимерных цепей. Полимеры в стеклообразном состоянии не имеют быстрой молекулярной подвижности, которая позволяет каучукоподобным полимерам иметь жидкостноподобную природу и их способность быстро реагировать на смену сегментных конфигураций на больших расстояниях ($> 0,5$

нм). Стеклообразные полимеры находятся в неравновесном состоянии с запутанными молекулярными цепями с неподвижными, замороженными молекулярными конформациями. Как обсуждалось, температурой стеклования (T_g) является точка разделения между вязкотекучим или стеклообразным состоянием. Выше T_g полимер находится в вязкотекучем состоянии; ниже T_g , полимер находится в стеклообразном состоянии. Как правило, стеклообразные полимеры обеспечивают селективную среду для диффузии газа и предпочтительны в применении для газоразделения. Термин «жесткие, стеклообразные полимеры» описывает полимеры с жесткими полимерными цепными цепями, которые имеют ограниченную внутримолекулярную вращательную подвижность и часто характеризуются наличием высоких температур стеклования ($T_g > 150^\circ\text{C}$).

В жестких, стеклообразных полимерах коэффициент диффузии имеет тенденцию контролировать селективность, а стеклообразные мембраны, как правило, селективны в пользу небольших низкокипящих молекул. Предпочтительные мембраны изготовлены из жестких, стеклообразных полимерных материалов, которые будут пропускать углекислый газ, сероводород и азот предпочтительно над метаном и другими легкими углеводородами. Такие полимеры хорошо известны в данной области техники и включают полиимиды, полисульфоны и целлюлозные полимеры.

Углеродная мембрана может содержать поволоконную мембрану, поволоконную мембрану, содержащую асимметричную мембрану, и/или в основном не деформированную асимметричную поволоконную мембрану.

В варианте осуществления изобретения, мембрана углеродного молекулярного сита представляет собой мембрану углеродного молекулярного сита, образованную из предшественника полимера способом, включающим стадии получения предшественника полимера и подвержения предшественника полимера пиролизу, причем углеродная мембрана имеет первую газопроницаемость и первую селективность по газовому разделению, причем улучшение включает стадию предварительной обработки по меньшей мере части полимерного предшественника перед пиролизом, так что после предварительной обработки и пиролиза улучшенная углеродная мембрана имеет вторую газопроницаемость и вторую селективность разделения газа, при этом по меньшей мере одна из второй газопроницаемости или второй селективности разделения газа больше, чем соответствующая первая газопроницаемость или первая селективность разделения газа.

В варианте осуществления изобретения мембрана представляет собой асимметричную мембрану углеродного молекулярного сита, образованную из предшественника полимера, модифицированного с использованием модифицирующего агента, предпочтительно по существу не разрушенную асимметричную углеродную

мембрану. В некоторых других вариантах осуществления изобретения полимер предшественника по меньшей мере частично термически и/или физически стабилизируется путем воздействия винилтриметоксисилана (VTMS, BTMC) на предшественник. См., например, способ WO2013095775, US20150290596 и US20150094445.

Изобретатели выяснили, что хорошие результаты получены с использованием этих типов CMS (МУС) мембран.

Под в основном не разрушенной асимметричной полуволоконной мембраной, имеется в виду мембрана, имеющую по меньшей мере вторую газовую проницаемость, которая по меньшей мере в 3 раза выше, чем ее первая газовая проницаемость, предпочтительно по меньшей мере в 5 раз выше.

Отходящий газ, подаваемый в блок разделения газа, предпочтительно содержит 5-50% об. метана, 10-50% об. диоксида углерода, 0,1-65% об. монооксида углерода, 1-80% об. водорода, до 5% об. C2-C5 углеводородов, 1-55% об. азота и до 3% об. аргона. Авторы изобретения обнаружили, что инертные газы и диоксид углерода могут быть удалены из смеси углеводородов, водорода и окиси углерода. В результате получается инертный бедный газ-ретентат. Из-за небольшого количества инертных газов, присутствующих в газе-ретентате, можно повторно использовать ингредиенты отходящего газа без повторного введения инертных газов в систему. Преимущественно это предотвращает накопление инертных газов в системе.

В варианте осуществления изобретения блок разделения газа работает при давлении в диапазоне от 10 (1МПа) до 90 (9МПа), предпочтительно 30-60 бар (3-6 МПа).

В одном варианте осуществления изобретения отходящий газ представляет собой СО, смешанный до подачи в блок разделения газа. В этом случае отходящий газ подается через один или более реакторов (реакторов) с высокой, средней или низкой температурой или их комбинацию. Кроме того, это приводит к превращению следовых соединений, таких как олефины. В реакторе конверсии по меньшей мере часть монооксида углерода и вода превращаются в водород и двуокись углерода. В случае, если необходимо, к отходящему газу можно добавить пар, чтобы облегчить реакцию конверсии СО. Следовательно, по сравнению с содержанием водорода в отходящем газе, подаваемом через реактор конверсии, содержание водорода в газе, выходящем из реактора, увеличивается. Конверсия СО выполняется до стадии iii изобретения. В случае применения конверсии СО количество водорода, который должен быть подан выше по потоку от конверсии газовой смеси, содержащей природный газ, для получения смеси, содержащей водород и монооксид углерода, увеличивается. Необязательно конверсию СО

можно применять только в том случае, если выше по потоку требуется дополнительный водород (например, в реакции Фишера-Тропша).

В варианте осуществления изобретения отходящий газ подвергают стадии предварительной обработки, предпочтительно этап предварительной обработки включает подачу указанного отходящего газа в блок адсорбции, такой как блок короткоциклового термоадсорбции, блок адсорбции под действием давления или блок адсорбции, содержащий адсорбционный материал, который не может быть регенерирован.

Способ в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно проводят в системе для получения парафинового продукта из углеродсодержащего исходного сырья в соответствии с настоящим изобретением. Указанная система включает следующее:

- i. один или более реакторов для превращения углеродсодержащего исходного сырья в газовую смесь, содержащую водород и монооксид углерода;
- ii. один или более реакторов для проведения реакции Фишера-Тропша, содержащих катализатор Фишера-Тропша;
- iii. один или более блоков разделения газа, включающих в себя мембрану для отделения газа;

где блок разделения газа соединен с одним или более реакторами для преобразования углеродсодержащего исходного сырья таким образом, что газ-ретентат, полученный в одном или более блоках разделения газа, подается в один или более реакторов для преобразования углеродсодержащего исходного сырья.

В аспекте изобретения блок разделения газа содержит корпус с предусмотренной в нем газоразделительной мембраной. Эти корпуса (часто называемые модулями) обычно являются металлическими и предназначены для отделения подачи высокого давления и удерживания от проникаемого вещества низкого давления. Эти корпуса хорошо известны в данной области техники и являются коммерчески доступными.

В аспекте изобретения блок разделения газа содержит по меньшей мере две мембраны из углеродного молекулярного сита, имеющие различные свойства разделения газа, предпочтительно мембрану углеродного молекулярного сита представляет собой полволоконную мембрану, полволоконную мембрану, содержащую асимметричную мембрану, и/или в основном неразрушенная асимметричная полволоконная мембрана.

В аспекте изобретения блок разделения газа содержит по меньшей мере две мембраны CMS(МУС):

- Одной с селективностью по отношению диоксид углерода/метан по меньшей мере 35 и предпочтительно по меньшей мере 70. Следовательно, для настоящего изобретения диоксид углерода проникает в мембрану по меньшей мере в 35 раз больше, чем метан.

Авторы обнаружили, что мембрана, имеющая такую селективность по отношению диоксид углерода/метан, дает хорошие результаты в обработке отходящего газа.

- Одной с селективностью по отношению азот/метан не менее 4,5. В варианте осуществления изобретения мембрана из углеродного молекулярного сита имеет селективность по отношению азот/метан не менее 4,5 и селективность по отношению диоксид углерода/метан по меньшей мере 70. Авторы обнаружили, что хорошие результаты получены при обработке отходящего газа.

Для каждой из мембран газ-ретентат содержит по меньшей мере монооксид углерода, метан и углеводороды.

Система в соответствии с настоящим изобретением может дополнительно содержать один или более блоков предварительной обработки, предпочтительно, указанный блок предварительной обработки содержит блок на основе адсорбции, такой как блок короткоциклового термоадсорбции, блок адсорбции под действием давления или блок адсорбции, содержащий адсорбционный материал, который нельзя регенерировать.

Предпочтительно один или более реакторов для проведения реакции Фишера-Тропша включают катализатор, выбранный из металлов VIII группы, предпочтительно кобальта, железа и/или рутения, более предпочтительно кобальта. В одном варианте осуществления изобретения реактор содержит неподвижный слой катализаторов на основе кобальта. Катализаторы Фишера-Тропша известны в данной области техники. Они обычно содержат металлический компонент группы VIII, предпочтительно кобальт, железо и/или рутений, более предпочтительно кобальт.

Катализатор может дополнительно содержать один или более промоторов. Один или более металлов или оксидов металлов могут присутствовать в качестве промоторов. Подходящие промоторы оксидов металлов могут быть выбраны из групп 2-7 периодической таблицы элементов или актинидов и лантаноидов. В частности, подходящими промоторами являются оксиды магния, кальция, стронция, бария, скандия, иттрия, лантана, церия, титана, циркония, гафния, тория, урана, ванадия, хрома и марганца. Подходящие металлические промоторы могут быть выбраны из групп 7-10 периодической таблицы элементов. Марганец, железо, рений и 8-10 благородные металлы особенно подходят в качестве промоторов и предпочтительно предоставляются в виде соли или гидроксида. Промотор, если он присутствует в катализаторе, обычно присутствует в количестве от 0,001 до 100 массовых частей на 100 массовых частей материала носителя, предпочтительно от 0,05 до 20, более предпочтительно от 0,1 до 15. Однако будет понятно, что оптимальное количество промотора может изменяться для соответствующих элементов, которые действуют как промотор.

В качестве альтернативы, могут быть использованы два или более блока разделения газа, каждый из которых содержит одну мембрану.

Как правило, катализаторы содержат носитель катализатора. Носитель катализатора предпочтительно является пористым, таким как пористый неорганический тугоплавкий оксид, более предпочтительно оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид титана, диоксид циркония или их комбинации. Носитель катализатора предпочтительно содержит диоксид титана, предпочтительно пористый диоксид титана. Предпочтительно более 70% мас. материала носителя состоит из диоксида титана, более предпочтительно более 80% мас., наиболее предпочтительно более 90% мас., рассчитанного на общую массу материала носителя. В качестве примера подходящего материала носителя можно упомянуть коммерчески доступный диоксид титана P25 ex Evonik Industries. Носитель предпочтительно содержит менее 40% мас. рутила, более предпочтительно менее 30% мас., еще более предпочтительно менее 20% мас.

Ссылки на периодическую таблицу и их группы, используемые здесь, относятся к предыдущей версии периодической таблицы элементов IUPAC, например, описанной в 68-м выпуске «Справочника по химии и физике» (CRC Press)

В варианте осуществления изобретения ниже по потоку от реактора Фишера-Тропша и выше по потоку от блока разделения газа предусмотрен по меньшей мере один реактор для конверсии CO. Отходящий газ, выведенный из реактора Фишера-Тропша, подается в реактор конверсии CO через трубопровод, соединяющий реактор FT(Фишера-Тропша) с реактором конверсии CO. Предпочтительно, чтобы трубопровод был снабжен впускным отверстием для подачи дополнительной воды в отходящий газ. Подача воды может потребоваться в случае, если отходящий газ содержит слишком мало воды.

В одном варианте осуществления изобретения углеводородный синтез представляет собой по меньшей мере первоначально, способ каталитического синтеза углеводородов в стационарном состоянии. Способ каталитического углеводородного синтеза в стационарном состоянии может быть осуществлен в обычных условиях синтеза, известных в данной области техники. Как правило, каталитическое превращение может быть осуществлено при температуре в интервале от 100 до 600°C, предпочтительно от 150 до 350°C, более предпочтительно от 175 до 275°C, наиболее предпочтительно от 200 до 260°C.

В варианте осуществления изобретения реакторы работают при давлении в диапазоне от 10 до 100 бар (от 1МПа до 10МПа). Предпочтительно, чтобы общее давление для способа каталитического превращения находилось в диапазоне от 5 до 80 бар (от 0,5 до 8 МПа).

Подходящим режимом для осуществления способа получения по Фишеру-Тропшу с катализатором, содержащим частицы размером по меньшей мере 1 мм, является режим с неподвижным слоем, особенно режим струйного потока. Очень подходящим реактором является многотрубчатый реактор с неподвижным слоем. В варианте осуществления изобретения катализатор присутствует в одном или более реакторах в качестве катализатора с неподвижным слоем.

Хотя изобретение было описано с точки зрения того, что в настоящее время считается наиболее практичными и предпочтительными вариантами осуществления изобретения, следует понимать, что описание не должно ограничиваться раскрытыми вариантами осуществления изобретения. Оно предназначено охватывать различные модификации, комбинации и аналогичные варианты, включенные в объем и сущность формулы изобретения, объем которой следует широко интерпретировать, таким образом, чтобы охватить все такие модификации и аналогичные структуры. Настоящее описание включает в себя любой и все варианты осуществления следующей формулы изобретения.

Следует также понимать, что различные изменения могут быть сделаны без отхода от сущности изобретения. Такие изменения также неявно включены в описание. Они все еще подпадают под объем настоящего изобретения. Следует понимать, что данное описание предназначено для получения патента, охватывающего множество аспектов изобретения как независимо, так и в виде общей системы и в обоих способах и устройствах.

Любые патенты, публикации или другие ссылки, упомянутые в настоящей патентной заявке, включены в полном объеме посредством ссылки. Кроме того, что касается каждого используемого термина, следует понимать, что, если его использование в этой заявке несовместимо с такой интерпретацией, общие словарные определения следует понимать как включенные для каждого термина и всех определений, альтернативных терминов и синонимов, таких как содержащиеся в по меньшей мере, в одном из стандартных технических словарей, признанных специалистами в данной области техники.

В соответствии с этой ссылкой прилагаемая формула изобретения также является неотъемлемой частью настоящего описания.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения парафинового продукта из углеродсодержащего исходного сырья, включающий следующие стадии:

i. превращение углеродсодержащего исходного сырья, такого как газовая смесь, содержащая природный газ, для получения смеси, содержащей водород и монооксид углерода,

ii. выполнение реакции Фишера-Тропша с применением смеси, полученной на стадии i. и извлечение отходящего газа из реакции Фишера-Тропша и парафинового продукта,

iii. подача указанного отходящего газа в блок разделения газа, содержащий по меньшей мере одну газоразделительную мембрану;

iv. получение из указанного блока разделения газа газа-пермеата и газа-ретентата;

v. добавление по меньшей мере части указанного газа-ретентата к углеродсодержащему исходному сырью, подлежащему конверсии на стадии i.

2. Способ по предшествующему пункту, отличающийся тем, что отходящий газ содержит воду, метан, диоксид углерода, водород, монооксид углерода, углеводороды C₂-C₅, аргон и азот, предпочтительно 5-50% об. метана, 10-50% об. диоксида углерода, 0,1-65% об. монооксида углерода, 1-80% об. водорода, до 2% об. C₂-C₅-углеводородов, 1-55% об. азота и до 3% об. аргона в расчете на общий объем отходящего газа.

3. Способ по предшествующему пункту, отличающийся тем, что газ-ретентат включает по меньшей мере монооксид углерода, метан и углеводороды.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что газоразделительная мембрана представляет собой мембрану из углеродного молекулярного сита, причем присутствует предпочтительно по меньшей мере две мембраны из углеродного молекулярного сита с различными свойствами разделения газа.

5. Способ по п. 4, отличающийся тем, что мембрана из углеродного молекулярного сита представляет собой полуволоконную мембрану, полуволоконную мембрану, содержащую асимметричную мембрану и/или по существу неразрушенную асимметричную полуволоконную мембрану.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что по меньшей мере 50% диоксида углерода в расчете на количество, присутствующее в отходящем газе, извлечено в газ-пермеат, предпочтительно по меньшей мере 75% и более предпочтительно по меньшей мере 85% диоксида углерода извлечено в газ-пермеат.

7. Способ по п. 4, отличающийся тем, что по меньшей мере одна из углеродных мембран имеет селективность по отношению азот/метан 4,5 и/или селективность по

отношению диоксид углерода/метан по меньшей мере 35 и предпочтительно 70.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что преобразование представляет собой риформинг метана с водяным паром, частичное окисление или автоматический термический риформинг.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что блок разделения газа работает при давлении в диапазоне от 10(1МПа) до 90 (9МПа), предпочтительно от 30 (МПа) до 60 бар (6МПа).

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что отходящий газ представляет собой СО, подвергнутый конверсии до подачи в блок разделения газа.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что отходящий газ подвергают стадии предварительной обработки, причем предпочтительно стадия предварительной обработки включает подачу указанного отходящего газа в блок адсорбции, такой как блок короткоциклового термоадсорбции, блок адсорбции под действием давления или адсорбционный блок, содержащий адсорбционный материал, который не может быть регенерирован.

12. Система для получения парафинового продукта из углеродсодержащего исходного сырья, включающая:

i. один или более реакторов для превращения углеродсодержащего исходного сырья в газовую смесь, содержащую водород и монооксид углерода;

ii. один или более реакторов для проведения реакции Фишера-Тропша, содержащие катализатор Фишера-Тропша, причем предпочтительно указанный катализатор выбирают из металлов группы VIII, предпочтительно из кобальта, железа и/или рутения, более предпочтительно из кобальта.

iii. один или более блоков разделения газа, включающих мембрану для отделения газа;

при этом блок разделения газа соединен с одним или более реакторами для преобразования углеродсодержащего исходного сырья таким образом, что газ-ретентат, полученный в одном или более блоках разделения газа, подается в один или более реакторов для преобразования углеродсодержащего исходного сырья.

13. Система по п.12, дополнительно содержащая один или более блоков предварительной обработки, причем предпочтительно указанный блок предварительной обработки содержит блок на основе адсорбции, такой как блок короткоциклового термоадсорбции, блок адсорбции под действием давления или блок адсорбции, содержащий адсорбционный материал, который нельзя регенерировать.

14. Система по п. 12 или 13, включающая расположенный ниже по потоку от реактора Фишера-Тропша и выше по потоку от блока разделения газа по меньшей мере один реактор конверсии СО.

15. Система по любому из пп. 12-14, отличающаяся тем, что газоразделительная мембрана представляет собой мембрану углеродного молекулярного сита, предпочтительно по меньшей мере две мембраны углеродного молекулярного сита, имеющие различные свойства разделения газа, предпочтительно мембрана из углеродного молекулярного сита представляет собой полволоконную мембрану, полволоконную мембрану, содержащую асимметричную мембрану, и/или по существу не разрушенную асимметричную полволоконную мембрану.