

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037733**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.05.14

(51) Int. Cl. **C10G 15/12** (2006.01)
C10L 1/00 (2006.01)

(21) Номер заявки
201791196

(22) Дата подачи заявки
2015.12.02

(54) **ПРЯМОЕ ВКЛЮЧЕНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ
ТОПЛИВА**

(31) **62/086,795**

(32) **2014.12.03**

(33) **US**

(43) **2017.11.30**

(86) **PCT/US2015/063423**

(87) **WO 2016/089994 2016.06.09**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ДРЕКСЕЛ ЮНИВЕРСИТИ (US)

(56) **US-A1-20110190565**

US-A1-20120297665

SEMENOVA, O.A. et al., 'Electrical parameters and concentrations of charged particles in methane plasma', Russian microelectronics, 2013, Vol. 42, No. 5, pp. 301-308. See the whole document.

US-A1-20050167260

WO-A1-2005115610

(72) Изобретатель:
**Фридман Александр, Рабинович
Александр, Добрынин Данил, Чернец
Иван, Лю Чун (US)**

(74) Представитель:
Воробьев В.А., Фелицына С.Б. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к способу включения газообразного углеводорода в жидкий углеводород. Этот способ включает стадии подвергания газообразного углеводорода воздействию нетепловой плазмы, генерируемой с использованием приведенного электрического поля с отношением E/N в диапазоне примерно от 10 до примерно 30 Тд, для активации газообразного углеводорода, и контактирования активированного газообразного углеводорода с жидким углеводородом для включения газообразного углеводорода в жидкий углеводород. Способ дает преимущества низкого энергопотребления и относительно низких капитальных затрат.

B1

037733

037733

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к области включения газообразных углеводородов в жидкое топливо. В частности, настоящее изобретение относится к способу использования нетепловой плазмы с целью активации газообразных углеводородов для включения их в жидкое топливо.

Описание предшествующего уровня техники

Недавние разработки в области сланцевого газа в Соединенных Штатах Америки обеспечили изобильный источник природного газа. Это увеличение предложения привело к резкому падению цен на природный газ. Сырая нефть и другие жидкие топлива продавались с существенной премией по сравнению с природным газом, и цены на торговые операции с сырой нефтью были примерно на 70% выше, а на дизельное топливо - примерно на 80% выше в энергетическом эквиваленте. Иными словами, стоимость природного газа, необходимого для выработки того же количества энергии, что и из одного барреля сырой нефти, сильно ниже цены на сырую нефть.

В дополнение к этому, огромное количество природного газа тратится впустую вследствие практики сжигания в факелах в нефтяной промышленности, при которой природный газ из нефтяной скважины просто сжигается. По оценкам Всемирного банка в одном только 2011 году более 140 миллиардов кубических метров природного газа было сожжено в факелах с соответствующим загрязнением атмосферы и потерей природного газа на сумму приблизительно 50 млрд долларов. На международной арене возрастает давление, направленное на то, чтобы положить конец практике сжигания газа на факелах. Одно из решений, используемых в нефтяной промышленности, заключается в повторном введении этих массивных количеств природного газа обратно в нефтяные скважины, вместо сжигания в факеле, несмотря на существенные дополнительные затраты, которые не обеспечивают существенной выгоды компании. Крупные энергетические компании активно ищут лучшие способы превращения природного газа из нефтяных скважин в жидкое топливо, которое было бы более стабильно и легче поддавалось транспортировке.

Традиционная технология, используемая для конверсии природного газа в высокоценные сорта нефти и топлива категории "drop-in" (т.е. готовые для использования в имеющейся инфраструктуре без дополнительной переработки), включает превращение метана в сингаз с последующим синтезом Фишера-Тропша (СФТ). Эта технология является чрезвычайно капиталоемкой. В данной технологии применяется многоступенчатый процесс для разрыва молекул метана на углерод и водород с последующим повторным образованием молекул синтетического масла из углерода и водорода и, наконец, переработки синтетического масла в конечные синтетические топлива категории "drop-in". Синтетические масла полностью получают из конвертированных молекул метана. Поскольку этот способ является капиталоемким, он экономически целесообразен только в большом масштабе при избыточных запасах близлежащего дешевого природного газа.

В US 2012/0297665 описан способ получения гибридного топлива путем объединения легкого газа и жидкого топлива. Способ включает стадии введения в реактор реагента, который содержит один или более легких газов, подвергания первого реагента воздействию нетепловой плазмы в условиях, достаточных для преобразования первого реагента с получением сингаза, свободных радикалов и электронов повышенной энергии, введения жидкого топлива в реактор и тесного контакта продуктов реакции с нетепловой плазмой и в контакте с жидким топливом в реакторе с получением гибридного топлива. Легкий газ может включать, например, углекислый газ и углеводороды, такие как метан, этан, пропан, этанол и метанол.

В US 2011/0190565 описан способ превращения газообразного углеводорода в жидкое топливо путем введения газообразного углеводорода в реактор с желобом и разрядной областью, ограниченной электродами, введения в желоб жидкого сорбента и генерирования нетеплового повторяющегося импульсного скользящего дугового разряда в разрядной области, в результате чего образуется жидкое углеводородное топливо. Жидкий сорбент может быть бензином, дизельным топливом, керосином, жидким алканом или их комбинацией.

В US 2009/0205254 описан способ превращения газообразного метана в жидкое топливо с использованием нетепловой плазмы. Способ включает стадии обеспечения реактора, имеющего реакционную камеру, подачи потока газообразного метана и потока газа-реагента в реакционную камеру, обеспечения катализатора в реакционной камере, создания нетепловой плазмы в реакционной камере для превращения газообразного метана и газа-реагента в радикалы, и направления этих радикалов над катализатором для объединения радикалов в углеводороды в жидкой форме. Газ-реагент может включать, например, CO₂, O₂ и H₂O.

В патенте US № 6896854 описаны система и способ совместной реакционной конверсии тяжелых углеводородов, таких как тяжелая сырая нефть, и углеводородных газов, таких как природный газ, в более легкие углеводородные материалы, такие как синтетическая легкая сырая нефть. Способ основан на использовании плазмы диэлектрического барьерного разряда, который вызывает одновременное присоединение углерода и водорода к тяжелой нефти в одну стадию. Система включает в себя реактор с плазменным элементом диэлектрического барьерного разряда, имеющим пару электродов, разделенных диэлектрическим материалом, и канал между ними. В реакторе для повышения эффективности конверсии может необязательно использоваться уплотненный слой катализатора.

Эти известные способы используют очень сильные электрические поля и высокие энергии электронов для разрушения газообразных углеводородов, таких как метан, с целью получения реакционноспособных радикалов, таких как CH_3 или сингаз для реакции друг с другом или с тяжелыми углеводородами. В результате в этих способах требуется большое количество энергии. Энергозатраты этих способов делают их экономически непривлекательными при осуществлении в малых масштабах. Существует очевидная рыночная потребность в масштабируемом способе, требующем низких капиталовложений и имеющем относительно низкие эксплуатационные расходы, позволяющем эффективно конвертировать имеющийся в избытке природный газ в высокоценные жидкие топлива.

В настоящем изобретении используется относительно слабое электрическое поле для генерирования нетепловой плазмы для активации газообразных углеводородов, таких как метан, в реакционноспособное состояние, без разрыва связей молекул газообразных углеводородов. Активированные газообразные углеводороды способны реагировать с углеводородами с более длинной цепью в жидком топливе, с включением, таким образом, компонентов природного газа в жидкие топлива.

Сущность изобретения

В одном аспекте настоящее изобретение относится к способу включения газообразного углеводорода в жидкий углеводород, включающему стадии подвергания газообразного углеводорода воздействию нетепловой плазмы, генерируемой с помощью электрического поля с отношением E/N в диапазоне примерно от 10 до примерно 30 Тд для получения активированного газообразного углеводорода, и контактирования активированного газообразного углеводорода с жидким углеводородом.

В другом аспекте электрическое поле в настоящем изобретении генерируют с помощью разряда, выбранного из скользящего дугового разряда, сверхвысокочастотного разряда, коронного разряда, тлеющего разряда атмосферного давления и диэлектрического барьерного разряда.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 показан вариант осуществления настоящего изобретения, в котором для получения нетепловой плазмы используется скользящий дуговой разряд и который включает рециркуляцию метана.

На фиг. 2 показан вариант осуществления настоящего изобретения, в котором для генерирования нетепловой плазмы используется серия скользящих дуговых разрядов.

На фиг. 3 показан вариант осуществления настоящего изобретения, в котором для генерирования нетепловой плазмы используется диэлектрический барьерный разряд.

На фиг. 4 показан альтернативный вариант осуществления настоящего изобретения, в котором для генерирования нетепловой плазмы используется диэлектрический барьерный разряд.

На фиг. 5 показан вариант осуществления настоящего изобретения, в котором для генерирования нетепловой плазмы используется коронный разряд.

На фиг. 6А и 6В показаны изменения в метанольной композиции в процессе обработки нетепловой плазмой скользящего дугового разряда смеси $\text{N}_2 + \text{CH}_4$ в соответствии с примером 1.

На фиг. 7 приведена блок-схема, представляющая один вариант осуществления настоящего изобретения для включения газообразного углеводорода в жидкое топливо.

На фиг. 8 показан вариант осуществления настоящего изобретения, в котором для генерирования нетепловой плазмы используется тлеющий разряд атмосферного давления с использованием одного трубчатого HV-электрода (высоковольтного электрода).

На фиг. 9 показан вариант осуществления настоящего изобретения, в котором для генерирования нетепловой плазмы используется тлеющий разряд атмосферного давления с использованием множества вертикально ориентированных трубчатых HV-электродов.

На фиг. 10 показан вариант осуществления настоящего изобретения, в котором для генерирования нетепловой плазмы используется тлеющий разряд атмосферного давления с использованием множества горизонтально ориентированных трубчатых HV-электродов.

На фиг. 11А представлены ЯМР-спектры жидкой смеси из 30% метилнафталина и 70% гексадекана, использованной в примере 2, до (нижняя линия) и после (верхняя линия) плазменной обработки ДБР в диапазоне химических сдвигов 1,6-4,0 ч./млн.

На фиг. 11В представлены ЯМР-спектры жидкой смеси из 30% метилнафталина и 70% гексадекана до (нижняя линия) и после (верхняя линия) плазменной обработки диэлектрическим барьерным разрядом в присутствии природного газа в диапазоне химических сдвигов 6,3-8,7 ч./млн.

На фиг. 12А представлены ЯМР-спектры жидкой смеси из 30% метилнафталина и 70% гексадекана, использованной в примере 2, до (нижняя линия) и после (верхняя линия) плазменной обработки ТРАД (тлеющий разряд атмосферного давления) в диапазоне химических сдвигов 1,6-4,0 ч./млн.

На фиг. 12В представлены ЯМР-спектры жидкой смеси из 30% метилнафталина и 70% гексадекана до (нижняя линия) и после (верхняя линия) плазменной обработки тлеющим разрядом атмосферного давления в присутствии природного газа в диапазоне химических сдвигов 6,3-8,7 ч./млн.

На фиг. 13А показана разница между инфракрасными спектрами с Фурье-преобразованием до плазменной обработки и после плазменной обработки тлеющим разрядом атмосферного давления в присутствии природного газа, показывающая рост насыщенности (применительно к новым С-Н связям) и снижение количества фенильных колец в метилнафталине в результате плазменной обработки.

На фиг. 13В показана разница между инфракрасными спектрами с Фурье-преобразованием до и после плазменной обработки диэлектрическим барьерным разрядом в присутствии природного газа, показывающая рост насыщенности (применительно к новым С-Н связям) и снижение количества фенильных колец в метилнафталине в результате плазменной обработки.

Подробное описание предпочтительных вариантов осуществления

В целях иллюстрации принципы настоящего изобретения описываются со ссылкой на различные иллюстративные варианты осуществления. Хотя некоторые варианты осуществления конкретно описаны в настоящем документе, специалисту в данной области будет понятно, что те же принципы в равной степени применимы и могут использоваться и в других системах и способах. Прежде чем переходить к подробному описанию вариантов осуществления настоящего изобретения, следует понимать, что изобретение не ограничено в своем применении деталями какого-либо из проиллюстрированных вариантов осуществления. Кроме того, используемая в настоящем документе терминология используется с целью описания, а не в качестве ограничения. Более того, хотя некоторые способы описываются со ссылкой на стадии, представленные в определенном порядке, во многих случаях эти стадии могут осуществляться в любом порядке, как будет понятно специалисту в данной области техники; поэтому описываемый новый способ не ограничивается конкретным порядком стадий, раскрытых в настоящем документе.

Следует отметить, что используемые в данном описании и прилагаемой формуле изобретения термины в единственном числе ("a", "an", "the") включают в себя также и множественное число, если из контекста явно не следует иное. Кроме того, неопределенный артикль "a", выражения "один или несколько" и "по меньшей мере один" могут использоваться в настоящем изобретении взаимозаменяемо. Термины "содержащий", "включающий", "имеющий" и "составленный из" также могут использоваться взаимозаменяемо.

Настоящее изобретение относится к способу включения одного или более газообразных углеводородов, таких как метан, в жидкие углеводороды, предпочтительно жидкое топливо или с целью образования жидкого топлива. Как видно из фиг. 7, этот способ включает стадии генерирования 10 нетепловой плазмы с использованием электрического поля с отношением E/N в диапазоне примерно от 10 до примерно 30 Тд, подвергания одного или более газообразных углеводородов воздействию 20 нетепловой плазмы для активации газообразных углеводородов и контактирования 30 активированных газообразных углеводородов с одним или более жидкими углеводородами для получения жидкого топлива. Активированные газообразные углеводороды будут реагировать с жидкими углеводородами и благодаря этому будут включаться в жидкие углеводороды с образованием части жидкого топлива. Отношение E/N является показателем, характеризующим приведенное электрическое поле, где E представляет собой напряженность электрического поля в В/см и N представляет собой концентрацию или численную плотность нейтральных частиц (например, плотность частиц газа в электрическом поле). Величина E/N не зависит от давления в камере, где образуется нетепловая плазма. Отношение E/N 10-30 Тд соответствует энергии электронов в диапазоне 0,2-2 эВ (измеряемой спектроскопически).

В настоящем изобретении для активации газообразных углеводородов используется нетепловая плазма. Используемый в настоящем документе термин "плазма" относится к ионизированному газу, в который подается достаточное количество энергии для высвобождения электронов из атомов или молекул и для обеспечения сосуществования ионов и электронов. Используемый в настоящем документе термин "нетепловая плазма", или "неравновесная плазма", или "холодная плазма" означает плазму, которая не находится в состоянии термодинамического равновесия. В то время как электроны в нетепловой плазме имеют высокие электронные температуры, температура других атомов и молекул в плазме является относительно низкой и, следовательно, система не находится в термодинамическом равновесии.

По сравнению с нетепловой плазмой, тепловая плазма или "горячая плазма" вырабатывается в результате сильного нагрева газа при разряде до температуры в несколько тысяч градусов Кельвина, и в результате распределение энергий молекул, ионов и электронов газа в тепловой плазме находится в термодинамическом равновесии. В результате большого числа столкновений между частицами, в частности между электронами и тяжелыми положительными ионами или нейтральными частицами, происходит быстрое перераспределение энергии, благодаря чему достигается термодинамическое равновесие.

Как видно на фиг. 1, в одном варианте осуществления нетепловая плазма может быть образована с использованием приведенного электрического поля с отношением E/N в диапазоне примерно от 10 до примерно 30 Тд. Нетепловая плазма, образованная таким образом, создает значительное колебательно-поступательное неравновесие при атмосферном давлении. Степень колебательно-поступательного неравновесия может быть измерена экспериментально (спектроскопически). В некоторых вариантах осуществления приведенное электрическое поле может иметь отношение E/N в диапазоне примерно от 12 до примерно 28 Тд, или примерно от 14 до примерно 26 Тд, или примерно от 14 до примерно 24 Тд, или примерно от 16 до примерно 22 Тд, или примерно от 18 до примерно 20 Тд. Приведенное электрическое поле в настоящем изобретении обычно генерирует энергию электронов в диапазоне примерно от 0,2 до примерно 2 эВ, или примерно от 0,4 до примерно 1,8 эВ, или примерно от 0,6 до примерно 1,6 эВ, или примерно от 0,6 до примерно 1,4 эВ, или примерно от 0,8 до примерно 1,2 эВ, или примерно от 0,9 до примерно 1,2 эВ, или примерно от 0,9 до примерно 1,1 эВ.

Такая нетепловая плазма может быть получена множеством разных способов, в том числе, по меньшей мере, с использованием скользящего дугового разряда при высоких скоростях газового потока, сверхвысокочастотного разряда, коронного разряда, тлеющего разряда атмосферного давления и диэлектрического барьерного разряда.

Как показано на фиг. 7, на стадии воздействия 20 газообразные углеводороды подвергаются воздействию нетепловой плазмы и благодаря этому активируются в реакционноспособное состояние. Нетепловая плазма, генерируемая приведенным электрическим полем согласно настоящему изобретению, активирует молекулы газообразного углеводорода, но не обеспечивает достаточной энергии для разрыва химических связей в молекулах газообразного углеводорода с образованием радикалов или сингаза, как, например, во многих способах известного уровня техники. В некоторых вариантах осуществления газообразные углеводороды поступают в нетепловую плазму при очень низком давлении, близком к вакууму, и в некоторых вариантах осуществления давление может быть выше атмосферного. Диапазон давления составляет примерно от 0,1 до примерно 3 атм, или примерно от 0,3 до примерно 2,7 атм, или примерно от 0,5 до примерно 2,5 атм, или примерно от 0,7 до примерно 2,2 атм, или примерно от 0,8 до примерно 2 атм, или примерно от 0,8 до примерно 1,5 атм.

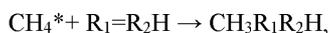
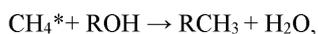
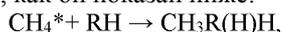
Не связывая себя какой-либо теорией, авторы полагают, что молекулы газообразного углеводорода после контакта с нетепловой плазмой активируются как колебательно, так и поступательно. Это возбуждение недостаточно для разрыва химических связей (C-C или C-H) молекул газообразного углеводорода, так как обычно для этого требуется приведенное электрическое поле, имеющее отношение E/N в диапазоне 100-200 Тд. Вместо этого активированные молекулы газообразного углеводорода реагируют с молекулами жидкого углеводорода, не имея разорванных связей, и включаются в молекулы жидкого углеводорода, становясь при этом частью образуемого жидкого топлива. В некоторых вариантах осуществления газообразным углеводородом является метан. Активированный метан имеет температуру колебательного возбуждения примерно 2000-4000 К, тогда как температура газа не превышает 700-1100 К.

Используемый в настоящем документе термин "газообразный углеводород" относится к легким углеводородным материалам, которые находятся в газообразном состоянии при 22°C и давлении 1 атм. Легкие углеводородные материалы обычно представляют собой низшие углеводороды, имеющие от одного до четырех атомов углерода. Например, такие легкие углеводородные материалы могут включать в числе прочего метан, этан, пропан, н-бутан, изобутан и трет-бутан или смесь любых двух или более указанных соединений. В некоторых вариантах осуществления легкие углеводороды могут быть связаны с природным газом или газом, получаемым в результате добычи нефти, или легкие углеводороды могут вырабатываться в результате утилизации отходов или из других залежей или генераций природного газа.

В некоторых вариантах осуществления газообразные углеводороды могут присутствовать в композиции, которая также содержит инертный газ, такой как углекислый газ или азот. Такая смесь может быть подвергнута воздействию нетепловой плазмы, и в этом случае активируются только газообразные углеводороды, тогда как инертные газы остаются инертными и соответственно не участвуют в химических реакциях образования жидкого топлива.

В одном предпочтительном варианте осуществления газообразный углеводород является метаном. Метан может присутствовать в виде чистого газообразного метана. В альтернативном варианте газообразный метан может быть компонентом природного газа, полученного из месторождения "ископаемого топлива", которое обычно состоит из примерно 90% или более метана, наряду с небольшими количествами этана, пропана и "инертных газов", таких как углекислый газ и азот. В качестве другого альтернативного варианта газообразный метан может быть в виде биогаза, полученного из органического материала, такого как органические отходы. В некоторых вариантах осуществления газообразный метан может подаваться из бака (или трубопровода) в температурном диапазоне 22-300°C и в диапазоне давлений 1-3 атм.

Как показано на фиг. 7, на стадии 30 контактирования одного или более активированных газообразных углеводородов с одним или более жидкими углеводородами активированный газообразный углеводород реагирует с жидким углеводородом и в результате включается в жидкий углеводород и становится частью жидкого топлива. Не связывая себя какой-либо теорией, авторы полагают, что молекулы активированного газообразного углеводорода, например метана, следуют экзотермическому плазменно-каталитическому процессу включения, как он показан ниже:



Здесь CH_4^* представляет активированную молекулу метана; RH - общая формула углеводородов; Armt - ароматические углеводороды.

Эти реакции протекают при малых затратах энергии по сравнению с известными способами, которые включают разрыв химических связей в молекулах метана. R представляет собой любую гидроксильную группу жидкого углеводорода. Другой процесс включения, который может иметь место в на-

стоящем изобретении, может протекать путем объединения на первой стадии активированных молекул газообразного метана с образованием димеров, тримеров или высших полимеров (этана, пропана и т.д.), за которым следует включение этих димеров, тримеров или высших полимеров в жидкие углеводороды.

Используемый в настоящем документе термин "жидкий углеводород" включает в себя широкий спектр углеводородов, находящихся в жидком топливе, имеющих R группы от C₅ до C₂₈, или до C₂₅, или до C₂₀. Такие жидкие углеводороды включают без ограничения C₅-C₂₈ алканы, алкены, алкины, их изомерные формы и смеси любых двух или более из указанных соединений. Смеси жидких углеводородов могут находиться, например, в сырой нефти, бензине, дизельном топливе, керосиновом топливе, углеводородных восках и углеводородных маслах.

Жидкие углеводороды являются обычными компонентами жидкого топлива. Используемый в настоящем документе термин "жидкое топливо" относится к любому топливу на основе углеводородов, которое находится в жидкой форме при 22°C. Используемый в настоящем документе термин "на основе углеводородов" означает, что жидкое топливо имеет преимущественно углеводородный характер в контексте данного изобретения. Сюда относятся группы, которые являются чисто углеводородными по своей природе, то есть они содержат только углерод и водород. Сюда также могут входить группы, содержащие заместители или атомы, которые не меняют преимущественно углеводородного характера группы. Такие заместители могут включать гало-, алкокси-, нитро-, гидроксил и т.д. Эти группы также могут содержать гетероатомы. Подходящие гетероатомы хорошо известны специалистам и включают, например, серу, азот и кислород. Поэтому при сохранении преимущественно углеводородного характера в контексте данного изобретения эти группы могут содержать атомы, отличные от углерода, присутствующие в цепи или кольце, в остальном состоящих из атомов углерода.

Примеры жидких топлив, которые подходят для использования в настоящем изобретении, включают органические и углеводородные материалы, такие как бензин, керосин, нефть, газойли, печное топливо, дизельные топлива, топливные масла, остаточные масла и другие нефтепродукты, полученные из сырой нефти, включая тяжелую нефть, с помощью разделения и/или таких процессов как перегонка и крекинг, которыми разделяют нефть на различные фракции с разными молекулярными массами. В некоторых вариантах осуществления жидкое топливо может быть низкосортным жидким топливом и синтетическим топливом, полученным из угля, сланцевой нефти, битуминозных песков, нефтеносных песков и т.п. с помощью различных процессов сжижения. Жидкое топливо также может быть жидкими алканами, жидкими алкенами или жидкими алкинами. Также могут использоваться и топлива категории "drop-in".

В некоторых вариантах осуществления на стадии 20 контактирования для обеспечения большего контакта между газообразными углеводородами и жидкими углеводородами, чтобы стимулировать реакцию включения, жидкое топливо может вводиться в виде мелких капель или может распыляться до среднего диаметра в диапазоне примерно от 1 до примерно 30 мкм, или примерно от 3 до примерно 27 мкм, или примерно от 5 до примерно 25 мкм, или примерно от 7 до примерно 23 мкм, или примерно от 10 до примерно 20 мкм, или примерно от 12 до примерно 18 мкм. Использование мелких капель жидкого топлива может гарантировать, что жидкие углеводороды будут иметь очень большую поверхность контакта, что способствует включению газообразных углеводородов в жидкие углеводороды. В некоторых вариантах осуществления жидкое топливо может вводиться в виде пара.

В одном варианте осуществления жидкое топливо может распыляться в виде тумана, состоящего из мелких капель, с помощью любого подходящего устройства, известного специалисту в данной области техники. Например, для получения капель с диаметром в желаемом диапазоне могут использоваться пневматические сопла или распылители. Соответственно в данном варианте осуществления жидкое топливо может содержать любой или все из описанных выше жидких углеводородов, по отдельности или в комбинациях, при условии, что жидкое топливо находится в форме, которая при объединении со сверхкритическим флюидом может быть распылена и может образовывать капли желаемого размера.

В некоторых вариантах осуществления на стадии 30 контактирования используется избыток жидкого углеводорода относительно стехиометрического количества газообразного углеводорода. В одном варианте осуществления молярное отношение между газообразными углеводородами и жидкими углеводородами находится в диапазоне примерно от 1:20 до примерно 1:2, или примерно от 1:18 до примерно 1:4, или примерно от 1:16 до примерно 1:5, или примерно от 1:14 до примерно 1:6, или примерно от 1:12 до примерно 1:7, или примерно от 1:10 до примерно 1:8.

В некоторых вариантах осуществления может необязательно присутствовать катализатор, катализирующий включение активированных газообразных углеводородов в жидкие углеводороды. В одном варианте осуществления включение происходит в реакционной камере, в которой может находиться катализатор. Такие катализаторы могут повысить выход реакции включения и сократить ее время. Примеры катализаторов включают, без ограничения, металлы, наночастицы, проволоки, нанесенные на носитель катализаторы и растворимые катализаторы. Используемый в настоящем документе термин "наночастица" или "нанокатализатор" относится к катализатору, в котором средний диаметр частиц катализатора находится в диапазоне от 1 нм до 1 мкм. В некоторых вариантах осуществления катализатор представляет собой нефтерастворимый катализатор. Такие катализаторы хорошо диспергируются и не выпадают в осадок при переработке нефти. В некоторых вариантах осуществления катализатор может быть бифунк-

циональным катализатором, например катализатором, который включает неорганическое основание, и катализатором, содержащим переходный металл, такой как железо, хром, молибден или кобальт.

В некоторых вариантах осуществления катализатор присутствует в реакционном процессе в количестве примерно от 0,03 до примерно 15 мас.% от всей массы реакционной смеси. В некоторых вариантах осуществления катализатор присутствует в количестве примерно 0,5-2,0 мас.% от всей массы реакционной смеси. В одном неограничивающем иллюстративном варианте осуществления концентрация катализатора, вводимого в реакционную смесь, составляет примерно от 50 до примерно 100 ч./млн в расчете на всю реакционную смесь. В некоторых вариантах осуществления катализатор присутствует в количестве по меньшей мере примерно 50 ч./млн. В некоторых вариантах осуществления катализатор присутствует в количестве, находящемся в диапазоне примерно от 50 до примерно 80 ч./млн от реакционной смеси.

В некоторых вариантах осуществления катализатор представляет собой металлоорганическое соединение. Примеры металлоорганических соединений включают переходный металл, содержащее переходный металл соединение или их смеси. Иллюстративные переходные металлы в катализаторах включают в себя элементы, выбранные из группы V, VI и VIII периодической таблицы. В некоторых вариантах осуществления переходный металл катализаторов представляет собой один или более из ванадия, молибдена, железа, кобальта, никеля, алюминия, хрома, вольфрама, марганца. В некоторых вариантах осуществления катализатор представляет собой нафтанат металла, этилсульфат или аммониевую соль анионов полиметалла. В одном варианте осуществления катализатор представляет собой органомолибденовый комплекс (например, MOLYVAVM 855 (R.T. Vanderbilt Company, Inc. of Norwalk, Conn., CAS № 64742-52-5), органомолибденовый комплекс органического амида, содержащий примерно от 7 до примерно 15% молибдена. В другом варианте осуществления катализаторы представляют собой HEX-SEM (Mooney Chemicals, Inc., Cleveland, Ohio, содержащий примерно 15% 2-этилгексаноата молибдена) или биметаллическую проволоку, стружку или порошок катализатор, который представляет собой H₂/L605 (Altemp Alloys, Orange Calif.), включающий примерно 50-51% кобальта, 20% хрома, примерно 15% вольфрама, примерно 10% никеля, до примерно 3% железа и 1,5% марганца.

В других вариантах осуществления другие подходящие катализаторы включают соединения, хорошо растворимые в жидком топливе, но имеющие, в то же время, относительно высокое содержание молибдена. В некоторых вариантах осуществления катализатор придает топливу смазывающую способность, которая необходима для дизельных продуктов с ультранизким содержанием серы. В некоторых вариантах осуществления металлоорганическое соединение добавляет смазывающую способность жидкому топливу, а также выступает в качестве катализатора, тем самым исключая необходимость добавлять дополнительные смазочные присадки в конечный гибридный топливный продукт. Другие подходящие металлоорганические соединения, которые подходят для способов, описанных в настоящем документе, включают соединения, описанные в патентах US №№ 7790018 и 4248720, каждый из которых включен в настоящий документ посредством ссылки.

В некоторых вариантах осуществления катализатор может быть нанесен на цеолит. Катализаторы могут быть в форме пеллет, гранул, нитей, сетчатых фильтров, перфорированных пластин, стержней и/или полос. В одном иллюстративном варианте осуществления катализатор включает алюминиевую проволоку, кобальтовую проволоку (сплав, содержащий приблизительно 50% кобальта, 10% никеля, 20% хрома, 15% вольфрама, 1,5% марганца и 2,5% железа), никелевую проволоку, вольфрамовую проволоку и чугунные гранулы. В другом варианте осуществления катализатор выполнен в виде проволоки из металлического сплава. Такие проволоки из металлического сплава включают без ограничения описанные выше переходные металлы, включая без ограничения органомолибденовые катализаторы. Катализаторы могут находиться в неподвижном или кипящем слое вместе с газом и жидким топливом.

Смесь газообразных углеводородов и жидкого топлива после стадии 30 контактирования направляются в коллекторный резервуар, который может быть конденсатором. Газовая фаза в свободном пространстве коллекторного резервуара, которая в основном состоит из невключенных газообразных углеводородов, может быть рециркулирована обратно на стадию 20 воздействия посредством насоса/компрессора. В то же время жидкая фаза в коллекторном резервуаре содержит жидкое топливо с включенными газообразными углеводородами.

Жидкая фаза может быть отведена из коллекторного резервуара и затем разделена с помощью сепаратора на тяжелые фракции, алканы и соединения серы. Сепаратор может включать фильтр, мембрану, центрифугу, перегонный аппарат, колонну и/или другое известное устройство для разделения жидкостей и твердых веществ, а также отделения различных жидких фракций друг от друга.

Настоящее изобретение характеризуется высокой степенью конверсии (т.е. выходом) в ходе реакции включения газообразных углеводородов в жидкое топливо. В некоторых вариантах осуществления степень конверсии газообразных углеводородов составляет примерно от 5 до примерно 50%, или примерно от 7 до примерно 40%, или примерно от 10 до примерно 30%, или примерно от 15 до примерно 25%, или примерно от 17 до примерно 22%, или примерно от 18 до примерно 20%. В некоторых вариантах осуществления, когда непрореагировавший газообразный углеводород рециркулирует обратно для контакта с нетепловой плазмой, совокупная степень конверсии газообразного углеводорода может быть

больше чем примерно 80%, или больше чем примерно 85%, или больше чем примерно 88%, или больше чем примерно 90%, или больше чем примерно 92%, или больше чем примерно 95%, или больше чем примерно 98%. В некоторых вариантах осуществления совокупная степень конверсии газообразных углеводородов составляет примерно от 80 до примерно 99,5%, или примерно от 80 до примерно 98%, или примерно от 80 до примерно 95%, или примерно от 85 до примерно 99,5%, или примерно от 85 до примерно 98%, или примерно от 85 до примерно 95%. В некоторых вариантах осуществления степень конверсии газообразных углеводородов составляет примерно от 80 до примерно 90%.

В одном иллюстративном варианте осуществления 1000 баррелей тяжелой сырой нефти перерабатывают в соответствии с настоящим изобретением, подвергая сырую нефть воздействию молекул метана, активированных нетепловой плазмой. Активированный метан реагирует и перманентно включается в сырую нефть, с получением примерно 1300 баррелей нефти при включении примерно 30 мас.% метана. В дополнение к увеличению общего количества нефти с 1000 до 1300 баррелей, этот способ также повышает содержание водорода в нефти и снижает ее вязкость. Данный иллюстративный вариант осуществления может быть повторен с использованием топлив категории "drop-in" для увеличения объема и улучшения эксплуатационных характеристик топлив категории "drop-in".

Настоящее изобретение может быть реализовано с помощью системы плазменного сжижения (PLS) с нетепловой плазмой, образуемой с использованием скользящего дугового разряда при высоких скоростях газового потока, сверхвысокочастотного разряда, коронного или тлеющего разряда атмосферного давления или диэлектрического барьерного разряда.

Тлеющий разряд атмосферного давления является предпочтительным способом образования нетепловой плазмы. Для использования тлеющего разряда атмосферного давления газообразный углеводород помещают в электрическое поле при атмосферном давлении. Тлеющий разряд при атмосферном давлении генерирует нетепловую плазму. Сочетание газообразного углеводорода, нетепловой плазмы и жидкого углеводорода приводит к включению газообразного углеводорода в жидкий углеводород. В одном варианте осуществления газообразный углеводород представлен в виде пузырьков в жидком углеводороде в электрическом поле, и плазма образуется в пузырьках для активации газообразного углеводорода, создавая тем самым активированный газообразный углеводород, такой как CH_4^* , как описано в настоящем документе. Активированный газообразный углеводород, находящийся в жидком углеводороде, обязательно будет контактировать с жидким углеводородом и будет в него включаться. В одном варианте осуществления газообразный углеводород вводится в жидкость снизу или в нижнюю часть жидкости, чтобы позволить газообразному углеводороду подниматься через жидкость, тем самым увеличивая время контакта между газообразным углеводородом и жидким углеводородом.

Подача газообразного углеводорода в виде пузырьков в жидкий углеводород при тлеющем разряде атмосферного давления приводит к эффективному включению газообразного углеводорода в жидкий углеводород. Это связано с тем, что генерируемая плазма является неустойчивой при атмосферном давлении, и, таким образом, активированные молекулы газообразного углеводорода существуют лишь в течение очень короткого периода времени. Это создает больше возможностей для контакта активированного газообразного углеводорода с жидким углеводородом, что приводит к значительному повышению эффективности сжижения газообразного углеводорода.

Одним из потенциальных недостатков плазмы, создаваемой тлеющим разрядом атмосферного давления, является относительно высокая плотность молекулярных частиц в газообразном углеводороде при атмосферном давлении (вместо вакуума). В результате активированные частицы газообразного углеводорода, как правило, имеют относительно короткий свободный пробег перед столкновением с другой активированной молекулой газообразного углеводорода и потенциально теряют энергию. Таким образом, в некоторых вариантах осуществления пузырьки, содержащие газообразный углеводород, вводимый в жидкий углеводород, могут дополнительно содержать инертный газ, такой как N_2 . В некоторых вариантах осуществления объемное отношение между газообразным углеводородом и инертным газом находится в диапазоне примерно от 1:1 до примерно 20:1, или примерно от 2:1 до примерно 15:1, или примерно от 5:1 до примерно 12:1, или примерно от 7:1 до примерно 12:1, или примерно от 9:1 до примерно 11:1.

В некоторых вариантах осуществления газообразный углеводород может быть высушен перед воздействием нетепловой плазмы, чтобы предотвратить гашение активированного газообразного углеводорода водой. Газообразный углеводород можно осушить, пропуская его через трубку с силикагелем, молекулярное сито или любое другое подходящее сушищее средство.

Для генерирования тлеющего разряда атмосферного давления по меньшей мере одна пара электродов, высоковольтного (HV) электрода и заземляющего электрода используется для создания электрического поля с отношением E/N в диапазоне примерно от 10 до 30 Тд. В предпочтительных вариантах осуществления газообразный углеводород вводят в пространство между двумя электродами. Электрическое поле генерирует плазму между электродами, и плазма возбуждает газообразный углеводород с образованием активированного газообразного углеводорода.

Электроды для генерирования тлеющего разряда атмосферного давления приводятся в действие напряжением, которое может находиться в диапазоне примерно от 1 до примерно 5 кВ, или примерно от 1,2 до примерно 4,5 кВ, или примерно от 1,5 до примерно 4 кВ, или примерно от 1,7 до при-

мерно 3,5 кВ, или примерно от 2 до примерно 3 кВ. Ток может находиться в диапазоне примерно от 0,2 до примерно 10 мА, или примерно от 0,4 до примерно 8 мА, или примерно от 0,6 до примерно 6 мА, или примерно от 0,8 до примерно 4 мА, или примерно от 1,0 до примерно 2,0 мА.

В некоторых вариантах осуществления напряжение может быть даже выше, например в диапазоне от 5 до примерно 50 кВ, или примерно от 10 до примерно 40 кВ, или примерно от 20 до примерно 30 кВ. В некоторых вариантах осуществления напряжение может быть связано с постоянным током для подведения высокого напряжения к электродам. В некоторых других вариантах осуществления напряжение может быть связано с переменным током для возбуждения электродов. Такой переменный ток может иметь частоту в диапазоне примерно от 1 до примерно 500 кГц, или примерно от 5 до примерно 400 кГц, или примерно от 10 до примерно 300 кГц, или примерно от 15 до примерно 200 кГц, или примерно от 20 до примерно 150 кГц, или примерно от 20 до примерно 100 кГц, или примерно от 25 до примерно 75 кГц.

Параметры электрического потенциала, прикладываемого к электродам, выбираются для предотвращения диссоциации и пиролиза газообразных и жидких углеводородов, а также для достижения только колебательного/поступательного возбуждения молекул метана с последующим включением в жидкое топливо. В зависимости от конкретного газообразного углеводорода, используемого в способе, специалист в данной области техники может регулировать напряжение, ток и/или частоту для достижения этих целей.

В некоторых вариантах осуществления газообразный углеводород непрерывно вводится в жидкий углеводород и подвергается воздействию нетепловой плазмы, генерируемой между электродами, для обеспечения непрерывного течения процесса. В данном способе, если это необходимо, жидкий углеводород также может подаваться в зону генерирования плазмы непрерывно. Продолжительность способа может определяться степенью ненасыщенности жидкого углеводорода. Как понятно специалистам в данной области техники, жидкий углеводород с более высокой степенью ненасыщенности обычно будет требовать более длительной обработки для насыщения жидкого углеводорода. Жидкое топливо может периодически анализироваться во время обработки, чтобы отслеживать ход реакции с точки зрения степени насыщения жидкого углеводорода. В некоторых вариантах жидкий углеводород можно обрабатывать в присутствии газообразного углеводорода и плазмы до примерно 5 мин, или до примерно 10 мин, или до примерно 15 мин, или до примерно 20 мин, или до примерно 30 мин, или до примерно 45 мин, или до примерно 1 ч, или до примерно 1,5 ч, или до примерно 2 ч, или до примерно 3 ч, или до примерно 4 ч.

Не связывая себя какой-либо теорией, авторы полагают, что включение иллюстративного газообразного углеводорода, такого как метан из природного газа, в жидкие углеводороды ($R_1=R_2$) включает в себя насыщение молекул углеводорода, как показано ниже:



Данная реакция является экзотермической, и соответственно затраты энергии не превышают 0,3 эВ/моль CH_4 . С другой стороны, другие реакции с участием жидких углеводородов, которые могут быть возбуждены нетепловой плазмой, такие как полимеризация и диссоциация, являются сильно эндотермическими и, следовательно, не являются предпочтительными во время процесса прямого сжижения.

Использование тлеющего разряда атмосферного давления для генерирования нетепловой плазмы имеет несколько преимуществ:

простота выхода на промышленные масштабы, поскольку несколько пар электродов могут быть подключены к одному источнику питания для генерирования плазмы;

генерирование нетепловой плазмы в жидком углеводороде, где прямое взаимодействие плазмы, газообразного углеводорода и жидкого углеводорода обеспечивает высокую эффективность включения.

Ниже описаны иллюстративные варианты осуществления, в которых метан используется в качестве газообразного углеводорода. Однако следует понимать, что и другие газообразные углеводороды, такие как этан и пропан, также могут использоваться в этих иллюстративных вариантах осуществления.

Все данные разряды должны работать при давлении в диапазоне 0,1-3 атм, при температуре газа 22-300°C. Отношение энергии плазмы к скорости потока газа (средняя энтальпия) должно составлять не более 0,3 кВтч/м³ CH_4 . Поддержание этого отношения должно обеспечить E/N 10-30 Тд.

На фиг. 1 показан вариант осуществления изобретения, в котором система 100 плазменного сжижения (PLS) включает плазматрон 105. PLS 100, показанная на фиг. 1, содержит плазменный реактор 103, газовый насос 110, трубопроводы и конденсатор 115.

Плазменный реактор 103 выполнен с возможностью удерживать жидкое топливо 104 и дополнительно содержит плазматрон 105. Плазматрон 105 генерирует скользящий дуговой плазменный разряд 106, используя высоковольтный (HV) электрод 115, заземляющий электрод 116, при этом энергия подается из источника энергии (не показан).

Следует понимать, что используемым источником энергии может быть любой источник энергии, который способен обеспечивать достаточную энергию для генерирования скользящего дугового плазменного разряда 106.

В процессе использования PLS 100 природный газ, проходящий через скользящий дуговой плазменный разряд 106, активируется в реакционноспособное состояние и включается в жидкое топливо 104, тем самым увеличивая объем жидкого топлива 104, которое удерживается внутри плазменного реактора 103.

Остающиеся летучие легкие углеводороды и микрокапли жидкого топлива, находящиеся в реакторе 103, могут быть удалены из плазменного реактора 103 через выпускное отверстие 109. Летучие легкие углеводороды и микрокапли жидкого топлива затем поступают в конденсатор 115. Конденсатор 115 может охлаждаться с помощью воздуха, воды или какими-либо другими средствами, подходящими для обеспечения охлаждения, например хладагентом. Газовый насос 110 может затем перекачивать непрореагировавший природный газ через трубопроводы 111 во впускное отверстие 113. Непрореагировавший природный газ может быть рециркулирован обратно в плазматрон 105.

PLS 100 может поддерживаться при давлении в диапазоне 0,1-3 атм, которое может поддерживаться и контролироваться с помощью манометра 108, функционально связанного с плазменным реактором 103. Во время процесса плазменного сжижения давление CH_4 в PLS 100 понижается, и свежий природный газ непрерывно добавляется в PLS 100. Дополнительное образующееся жидкое топливо 104 периодически удаляется из плазменного реактора 103 и конденсатора 115.

В данном варианте осуществления природный газ, проходящий через нетепловую плазму, генерируемую скользящим дуговым плазменным разрядом 106, активируется в реакционноспособное состояние и включается в жидкое топливо, тем самым увеличивая его объем. Непрореагировавший природный газ и микрокапли жидкого топлива, увлекаемые потоком отработавшего газа, конденсируются в конденсаторе 115 с водяным охлаждением. Газовый насос используется для рециркуляции непрореагировавшего природного газа обратно в плазматрон 105 скользящей дуги. Температура, при которой это происходит, предпочтительно находится в диапазоне от комнатной температуры до примерно 300°C . Температура может поддерживаться с помощью обычных нагревателей.

Другой вариант осуществления настоящего изобретения показан на фиг. 2. Элементы на фиг. 2, имеющие одинаковые номера с элементами фиг. 1, выполняют те же функции. На фиг. 2 показана PLS 200, которая обеспечивает непрерывный перевод в жидкую фазу текущего потока жидкого топлива 204.

В PLS 200, показанной на фиг. 2, серия плазматронов 205 используется в плазменном реакторе 203. Под "серией" подразумевается, что используется более одного плазматрона 205. Каждый плазматрон 205 содержит HV-электрод 215 и заземляющий электрод 216, каждый из которых функционально соединен с источником питания. HV-электрод 215 и заземляющий электрод 216 генерируют скользящий дуговой плазменный разряд 206.

Также частью PLS 200 является трубка 230 жидкого топлива. Серия плазматронов 205 плазменного реактора 203 связана по текучей среде с трубкой 230 жидкого топлива. Трубка 230 жидкого топлива может иметь соответствующие размеры, чтобы транспортировать столько жидкого топлива 204, сколько необходимо.

В PLS 200 каждый плазматрон 205 работает на природном газе, в то время как часть жидкого топлива 204 вводится в плазменный реактор 203 через впускные отверстия 217 для жидкого топлива. Впускные отверстия 217 для жидкого топлива расположены внутри HV-электродов 215. Жидкое топливо 204 проходит через скользящий дуговой плазменный разряд 206. Метан также вводится в плазматрон 205 через впускное отверстие 218 для газа. Жидкое топливо 204 далее активируется в скользящем дуговом плазменном разряде 206, и метан реагирует с микрокаплями и паром жидкого топлива 204, благодаря чему происходит эффективное включение метана.

Затем эту газожидкостную смесь 225 вводят в непрерывно текущий поток жидкого топлива 204, который перемещается через трубку 230 жидкого топлива, где плазмохимическая реакция заканчивается.

Способ, используемый в PLS 200, можно увеличивать в масштабе до любого необходимого уровня путем добавления дополнительных плазматронов 205 скользящей дуги. Непрореагировавший природный газ можно рециркулировать обратно в плазматроны 205 таким же образом, как описано выше для рециркуляции этой реакции в PLS 100.

Другой вариант осуществления настоящего изобретения, в котором используется ДБР разряд, показан на фиг. 3. Элементы варианта осуществления на фиг. 3, имеющие одинаковые номера с элементами на фиг. 1 и 2, выполняют те же функции. На фиг. 3 показана PLS 300, которая обеспечивает непрерывный перевод в жидкую фазу текущего потока жидкого топлива 204.

PLS 300 включает плазменный реактор 303, который в показанном варианте осуществления может быть реактором ДБР, содержащий HV-электрод 315 и заземляющий электрод 316. Плазменный разряд 306, который в показанном варианте осуществления представляет собой плазменный разряд ДБР, создается между HV-электродом 315 и заземляющим электродом 316.

В PLS 300 используется пневматическое сопло 335, расположенное во впускном отверстии 317 для жидкого топлива и впускном отверстии 318 для газа. Жидкое топливо 304 распыляется в пневматическом сопле 335 до размера микрокапель. В частности, диапазон диаметров микрокапель может составлять 10-30 мкм. Микрокапли смешиваются с метаном и вводятся по касательной в плазменный реактор 303. После воздействия плазменного разряда 306 плазматрона 305 капли обработанного жидкого топлива 304 собираются на стенках и затем на дне плазменного реактора 303. Непрореагировавший газ может выходить из плазменного реактора 303 через канал в HV-электроде 315. Следует понимать, что аналогично тому, как в PLS 100 осуществлялась рециркуляция непрореагировавшего метана или природного газа, метан или природный газ в PLS 300 также могут быть рециркулированы обратно в плазменный реактор 303.

Другой вариант осуществления настоящего изобретения показан на фиг. 4. Элементы варианта осуществления на фиг. 4, имеющие одинаковые номера с элементами на фиг. 1-3, выполняют те же функции. На фиг. 4 показана PLS 400, в которой используется коаксиальная конфигурация HV-электрода 415 и заземляющего электрода 416.

В PLS 400 диэлектрический барьерный разряд зажигается в коаксиальной конфигурации HV-электрода 415 и заземляющего электрода 416. В PLS 400 жидкое топливо 404 впрыскивается через впускное отверстие 417 для жидкого топлива с помощью пневматического сопла 435 после создания плазменного разряда 406. Пневматическое сопло 435 распыляет жидкое топливо 404. Диэлектрический барьерный разряд слабого электрического поля может генерироваться в случае сильного перенапряжения, обеспечиваемого короткими импульсами и быстрыми временами нарастания. Более конкретно, при атмосферном давлении подаваемый импульс напряжения предпочтительно короче, чем примерно 1000 нс, более предпочтительно короче чем примерно 100 нс и наиболее предпочтительно короче чем примерно 10 нс, при времени нарастания предпочтительно менее 100 нс, более предпочтительно менее 10 нс и наиболее предпочтительно менее 1 нс. Чем короче подаваемый импульс напряжения и чем быстрее время нарастания, тем лучше. Амплитуда подаваемого импульса напряжения должна быть более 30 кВ при наличии зазора в 1 см между электродами и более 10 кВ, когда зазор между электродами составляет примерно 2-3 мм. Амплитуду подаваемого импульса напряжения предпочтительно корректируют, исходя из величины зазора между электродами.

Впускное отверстие 418 для газа расположено внизу плазменного реактора 403. В данном случае активированный плазмой метан смешивается с жидким топливом 404 непосредственно после плазменного разряда 406, что вызывает включение метана в жидкое топливо 404. Это позволяет эффективно активировать метан при стабильном и контролируемом зажигании плазменного разряда 406.

Другой вариант осуществления настоящего изобретения показан на фиг. 5. Элементы варианта осуществления на фиг. 5, имеющие одинаковые номера с элементами на фиг. 1-4, выполняют те же функции. На фиг. 5 в PLS 500 используется коаксиальная конфигурация HV-электрода 515 и заземляющего электрода 516.

Как и в PLS 400, в PLS 500 жидкое топливо 504 впрыскивается в нисходящем направлении к месту активации метана плазменным разрядом 506 через впускное отверстие 517 для жидкого топлива с помощью пневматического сопла 535. Пневматическое сопло 535 распыляет жидкое топливо 504. Впускное отверстие 518 для газа расположено внизу плазменного реактора 503. Однако в PLS 500 для активации метана и включения его в жидкое топливо 504 используется коронный разряд 506. В данном случае HV-электрод 515 состоит из нескольких электродов 519 игольчатого типа, которые способствуют зажиганию коронного разряда 506. Коронный разряд 506 может быть зажжен либо в стабильном режиме постоянного тока, либо в импульсном режиме.

В одном варианте осуществления в PLS 500 может использоваться тлеющий разряд 508 атмосферного давления для сжигания газообразного углеводорода 510, такого как природный газ, как показано на фиг. 8. В данном варианте осуществления заземляющий электрод 514 и HV-электрод 525 погружены в жидкий углеводород 504. Тлеющий разряд 506 атмосферного давления создается между заземляющим электродом 514 и рабочим концом 516 HV-электрода 525, который расположен в непосредственной близости к заземляющему электроду 514. Заземляющий электрод 514 может быть в форме, например, стержня, как показано на фиг. 8, и HV-электрод 525 может быть трубчатым электродом, как показано на фиг. 8. Трубчатый HV-электрод 525 может использоваться в качестве впускного отверстия для введения газообразного углеводорода 510 в жидкое топливо 504. В частности, впускное отверстие 518 для газа соединено с просветом трубчатого HV-электрода 525 для подачи газообразного углеводорода 510 в жидкое топливо 504 в месте, где генерируется тлеющий разряд 508 атмосферного давления, чтобы улучшить эффективность конверсии.

В еще одном варианте осуществления PLS 500, использующая тлеющий разряд 508 атмосферного давления, может быть реализована, как показано на фиг. 9. В данном варианте осуществления множество HV-электродов 525 используется для генерирования тлеющего разряда 508 атмосферного давления во множестве местоположений в жидком топливе 504. Каждый из HV-электродов 525 также может быть выполнен в виде трубчатых электродов, которые соединены с впускным отверстием 518 газа для подачи газообразного углеводорода 510 в жидкое топливо 504 в месте генерации плазменного разряда через HV-электроды 525. Заземляющий электрод 514 может быть выполнен в виде металлической сетки. Множество HV-электродов 525 может быть ориентировано вертикально и может быть расположено параллельно друг другу. Рабочие концы каждого из множества HV-электродов 525 расположены в непосредственной близости к заземляющему электроду 514 для генерации тлеющего разряда 506 атмосферного давления.

Как показано, вариант осуществления на фиг. 9 дополнительно включает рецикл 520 газообразного углеводорода для сбора и рециркуляции непрореагировавшего газообразного углеводорода 510, выходящего из жидкого топлива 504. Непрореагировавший газообразный углеводород 510 может быть рециркулирован обратно в жидкое топливо 504 через впускное отверстие 518 для газа и трубчатые HV-электроды 525.

В еще одном варианте осуществления, показанном на фиг. 10, в PLS 500 может применяться множество HV-электродов 525, ориентированных в основном в горизонтальном направлении, для генериро-

вания множества тлеющих разрядов 508 атмосферного давления, причем HV-электроды 525 также могут быть параллельны друг другу. Заземляющий электрод 514 снова расположен в непосредственной близости к рабочим концам HV-электродов 525. В данном варианте осуществления HV-электроды 525 также являются трубчатыми электродами и соединены с впускным отверстием 518 для газообразного углеводорода 510. Тлеющий разряд 508 атмосферного давления создается на каждом рабочем конце 516 HV-электрода 525. Этот вариант осуществления также включает рецикл 520 непрореагировавшего газообразного углеводорода для сбора непрореагировавшего газообразного углеводорода 510, выходящего из жидкого топлива 504, и рециркуляции собранного непрореагировавшего газообразного углеводорода 510 обратно в жидкое топливо 504 через впускное отверстие 518 для газа и HV-электроды 525.

Одним из преимуществ настоящего изобретения является то, что оно требует значительно меньше энергии по сравнению с известными способами, поскольку настоящее изобретение не разрушает химические связи в газообразных углеводородах, что потребовало бы значительно большего количества энергии. Теоретические энергозатраты включения метана в настоящем изобретении не должны превышать 0,3 эВ/моль (7 ккал/моль), что соответствует эксплуатационным затратам 0,3 кВт·ч на 1 м³ включенного природного газа или стоимости около 30 долларов США за баррель (159 л) дополнительного полученного жидкого топлива. Это примерно в четыре раза ниже энергозатрат традиционного способа "газ-в-жидкость" с использованием синтеза Фишера-Тропша. На практике затраты энергии на включение метана по настоящему изобретению составляют 0,3-0,5 эВ/моль, что соответствует примерно 30-50 долл. США/баррель полученного жидкого топлива. Для сравнения, подсчитано, что энергозатраты для осуществления способа, описанного в US 2011/0190565, в котором используются электрические поля, имеющие отношение E/N примерно 300-1000 Тд, составляют порядка 10-20 эВ/моль. Кроме того, подсчитано, что энергозатраты на осуществление способа, описанного в US 2012/0297665, в котором также используются очень сильные приведенные электрические поля, находятся на уровне 20-30 эВ/моль.

В настоящем изобретении используется колебательное возбуждение газообразных углеводородов (например, метана) с помощью нетепловой плазмы с последующей хемосорбцией и включением в жидкие углеводороды в жидком топливе. Данный способ стимулирует экзотермические и термонейтральные процессы включения газообразного углеводорода в жидкие углеводороды. Как доказано в расчетах кинетики плазмы, данный способ позволяет включать метан с энергозатратами примерно 0,3 эВ/моль. Наконец, следует упомянуть, что многочисленные исследователи пытались превратить CH₄ в жидкие углеводороды с помощью процессов плазменной диссоциации через промежуточные соединения, такие как H₂, СН-радикалы и другие активные соединения. Этот процесс оказался очень энергоемким и экономически нецелесообразным для промышленного применения.

Капиталовложения на осуществление настоящего изобретения в промышленном масштабе будут состоять из эксплуатационных затрат в размере 30 долл. США/баррель полученного жидкого топлива (~1 долл. США/галлон) и капитальных затрат, составляющих 2100 долл. США на баррель (159 л) в день. Суммарно эксплуатационные и капитальные затраты при условии 20-летнего срока службы установки (и ~1000 дней технического обслуживания) составляют 30 долл. США/баррель (~1 долл. США/галлон). Для сравнения, способ на основе синтеза Фишера-Тропша имеет эксплуатационные затраты 15 долл. США/баррель (0,5 долл. США/галлон) и капитальные затраты 100000 долл. США/баррель в день. Суммарно эксплуатационные и капитальные затраты при условии 20-летнего срока службы установки (и ~1000 дней технического обслуживания) составляют 120 долл. США/баррель (~4 долл. США/галлон). Таким образом, настоящее изобретение в четыре раза дешевле по сравнению со способом на основе синтеза Фишера-Тропша.

Устройства, описанные в данном документе, могут быть модульными, масштабируемыми и мобильными и, таким образом, допускают транспортировку и использование в труднодоступных в иных случаях областях, например, на морских буровых установках и в экологически уязвимых областях. Устройства выполнены с возможностью конверсии природного газа в стабильное топливо, такое как дизельное топливо, бензин, легкая синтетическая нефть, керосин и другие виды углеводородного топлива, которые могут транспортироваться автодорожным, морским или железнодорожным транспортом в обычных транспортных средствах, предназначенных для перевозки топлива.

Примеры

Следующие примеры приводятся для иллюстрации, а не для ограничения способов и композиций по настоящему изобретению. Другие подходящие модификации и адаптации различных условий и параметров, обычно встречающиеся в данной области техники, и которые очевидны специалистам, также находятся в пределах объема изобретения.

Пример 1.

При проведении оценки пригодности, 0,5 л метанола обрабатывали в течение 9 мин с использованием плазматрона скользящей дуги. Сопло плазматрона было погружено в метанол. Мощность плазмы составляла ~200 Вт. Плазмообразующим газом был N₂ с 10% CH₄. Газохроматографический анализ показал, что во время обработки исчезло ~25% CH₄. В то же время анализ жидкого метанола, выполненный посредством спектрофотометрии, показал увеличение количества неидентифицированных соединений (предположительно жидких углеводородов) в жидкости (см. фиг. 6А и 6В). На фиг. 6А показаны измене-

ния в составе жидкости в процессе обработки скользящим дуговым разрядом смеси N_2+CH_4 , тогда как на фиг. 6В показана контрольная обработка только N_2 -содержащей плазмой.

Пример 2.

В данном примере плазму использовали для стимуляции прямого сжижения метана в жидкую смесь, состоящую из 30% метилнафталина (ароматическое соединение) и 70% гексадекана (алифатическое соединение). Эти два соединения служили в качестве заменителей углеводородных соединений, обычно встречающихся в дизельном топливе. Задачами данного примера было определить (i) селективность стимулированной плазмой включения метана в ароматические и алифатические соединения, (ii) степень насыщения ароматического кольца.

Жидкую смесь обрабатывали с использованием разрядов двух типов: диэлектрического барьерного разряда (ДБР) и тлеющего разряда атмосферного давления (ТРАД) в присутствии природного газа. Обработанную жидкую смесь (с включенным метаном) анализировали методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). ЯМР-спектры на фиг. 11А, В позволяют сравнить необработанную и обработанную жидкие смеси до и после обработки с использованием ДБР. ЯМР-спектры на фиг. 12А, В дают возможность сравнить необработанную и обработанную жидкие смеси до и после обработки с использованием ТРАД

Исходя из этих спектров ЯМР, после обработок ДБР и ТРАД около 90% метана включалось в ароматические соединения за счет насыщения ароматических колец и только около 10% метана включалось в алифатические соединения за счет полимеризации алифатических соединений. Около 85-90% насыщения ароматического кольца происходило в результате насыщения первого кольца метилнафталина. Примерно 10-15% метилнафталина было конвертировано в алифатические соединения. Таким образом, вызванное плазмой сжижение метана проявило значимое предпочтение в отношении включения в ароматические соединения по сравнению с алифатическими соединениями. Это согласуется с тем обстоятельством, что, как указано выше, насыщение ароматических колец метаном является энергоэффективным процессом благодаря его экзотермической природе, тогда как полимеризация алифатических соединений требует значительного количества энергии, поскольку это эндотермический процесс.

Пример 3.

Жидкий метилнафталин ($C_{11}H_{10}$) обрабатывали в течение 1 ч с использованием ДБР и ТРАД соответственно в присутствии CH_4 . Образцы обработанной жидкости анализировали с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR). Различия между спектрами FTIR до и после плазменной обработки были нанесены на график, иллюстрирующий влияние плазменной обработки. На фиг. 13А показаны различия в метилнафталеине после обработки ТРАД, и на фиг. 13В показаны различия в метилнафталеине после обработки ДБР. На фиг. 13А, В показано, что отмечается рост насыщения (применительно к новым С-Н связям) и снижение количества фенильных колец в метилнафталеине в результате обеих плазменных обработок.

Исходя из анализа спектров, обе обработки, ДБР и ТРАД, значительно повышали насыщение и снижали величину ароматичности метилнафталина. В целом общее снижение метилнафталина после 1 ч плазменной обработки составляло ~1,7% для ТРАД и ~2,6% для ДБР.

Пример 4.

В данном примере 50 г низкосернистого дизельного топлива обрабатывали с помощью ТРАД в системе плазменного сжижения согласно фиг. 8. Для данного примера использовалось напряжение 2,4 кВ и ток 0,62 мА. Газ, вводимый в дизельное топливо, представлял собой смесь двух газовых потоков: ~2,7 л/мин CH_4 и 0,27 л/мин N_2 . Состав реакционной смеси анализировали во время обработки с интервалами в 1 мин с помощью газовой хроматографии. Результаты показаны в табл. 1.

Таблица 1. Газохроматографический анализ (концентраций) различных компонентов реакционной смеси

Время, мин	H_2	N_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2
0	0,000	8,481	91,513	0,006	0,000	0,000
1	0,015	10,775	89,201	0,007	0,000	0,002
2	0,017	10,710	89,263	0,007	0,000	0,003
3	0,018	10,563	89,409	0,007	0,000	0,003
4	0,020	10,613	89,387	0,007	0,000	0,003
5	0,021	10,450	89,519	0,008	0,000	0,003

Состав реакционной смеси, пересчитанный по объемам на основе постоянной скорости потока N_2 , показан в табл. 2.

Таблица 2. Изменения объемов (л) газовой смеси во время плазменной обработки ТРАД дизельного топлива

Время, мин	H ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂
0	0,000	0,270	2,700	0,00019	0,00000	0,00000
1	0,00038	0,270	2,235	0,00018	0,00000	0,00005
2	0,00043	0,270	2,250	0,00018	0,00000	0,00008
3	0,00046	0,270	2,285	0,00018	0,00000	0,00008
4	0,00051	0,270	2,274	0,00018	0,00000	0,00008
5	0,00054	0,270	2,313	0,00021	0,00000	0,00008

Было обнаружено, что уже после 5 мин обработки ТРАД объем метана уменьшался на ~0,4 л. Это уменьшение объема метана не может быть объяснено диссоциацией метана с образованием в результате H₂, C₂H₂ и C₂H₆, поскольку обнаруженные количества этих компонентов были слишком малы, чтобы быть причиной сокращения количества метана. Таким образом, снижение количества метана было вызвано включением метана в жидкое дизельное топливо.

Однако следует понимать, что, несмотря на то, что в предшествующем описании приводятся многочисленные признаки и преимущества настоящего изобретения наряду с деталями конструкции и принципами работы изобретения, это описание имеет только иллюстративный характер, и в детали могут быть внесены изменения, в частности в отношении формы, размеров и расположения деталей, соответствующие принципам настоящего изобретения, в полной мере охваченные широким общим значением терминов, с использованием которых составлена прилагаемая формула изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ осуществления реакции газообразного углеводорода с жидким углеводородом для включения указанного газообразного углеводорода в указанный жидкий углеводород, включающий стадии, на которых

газообразный углеводород, т.е. углеводород, который при 22°C и давлении 1 атм находится в газообразном состоянии, подвергают воздействию нетепловой плазмы, генерируемой с использованием приведенного электрического поля с отношением E/N в диапазоне примерно от 10 до примерно 30 Тд с получением активированного газообразного углеводорода;

активированный газообразный углеводород приводят в контакт с жидким углеводородом, т.е. с углеводородом, представляющим собой компонент жидкого топлива, представляющего собой топливо на основе углеводородов, которое при 22°C находится в жидкой форме, для включения газообразного углеводорода в жидкий углеводород.

2. Способ по п.1, в котором приведенное электрическое поле имеет отношение E/N в диапазоне примерно от 12 до примерно 28 Тд, или примерно от 14 до примерно 26 Тд, или примерно от 14 до примерно 24 Тд, или примерно от 16 до примерно 22 Тд, или примерно от 18 до примерно 20 Тд.

3. Способ по любому из пп.1, 2, в котором приведенное электрическое поле генерирует энергию электронов в диапазоне примерно от 0,2 до примерно 2 эВ, или примерно от 0,4 до примерно 1,8 эВ, или примерно от 0,6 до примерно 1,6 эВ, или примерно от 0,6 до примерно 1,4 эВ, или примерно от 0,8 до примерно 1,2 эВ, или примерно от 0,9 до примерно 1,2 эВ, или примерно от 0,9 до примерно 1,1 эВ.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором приведенное электрическое поле генерируют с использованием разряда, выбранного из скользящего дугового разряда при высоких скоростях газового потока, сверхвысокочастотного разряда, коронного разряда, тлеющего разряда атмосферного давления и диэлектрического барьерного разряда.

5. Способ по п.4, в котором разряд является тлеющим разрядом атмосферного давления.

6. Способ по п.5, в котором тлеющий разряд атмосферного давления генерируют с использованием напряжения в диапазоне примерно от 1 до примерно 5 кВ, или примерно от 1,2 до примерно 4,5 кВ, или примерно от 1,5 до примерно 4 кВ, или примерно от 1,7 до примерно 3,5 кВ, или примерно от 2 до примерно 3 кВ.

7. Способ по любому из пп.5, 6, в котором тлеющий разряд атмосферного давления генерируют с использованием тока в диапазоне примерно от 0,2 до примерно 10 мА, или примерно от 0,4 до примерно 8 мА, или примерно от 0,6 до примерно 6 мА, или примерно от 0,8 до примерно 4 мА, или примерно от 1,0 до примерно 2 мА.

8. Способ по любому из пп.5-7, в котором тлеющий разряд атмосферного давления генерируют с использованием переменного тока, имеющего частоту в диапазоне примерно от 1 до примерно 500 кГц, или примерно от 5 до примерно 400 кГц, или примерно от 10 до примерно 300 кГц, или примерно от 15 до примерно 200 кГц, или примерно от 20 до примерно 150 кГц, или примерно от 20 до примерно 100 кГц, или примерно от 25 до примерно 75 кГц.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором газообразный углеводород выбран из метана, этана, пропана, н-бутана, изо-бутана, трет-бутана и их комбинаций.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором газообразным углеводородом является метан в природ-

ном газе.

11. Способ по любому из пп.1-10, в котором жидкий углеводород выбран из углеводородов с C_5-C_{28} гидрокарбильной группой.

12. Способ по любому из пп.1-10, в котором жидкий углеводород выбран из C_5-C_{20} алканов, алкенов, алкинов, их изомерных форм и их комбинаций.

13. Способ по любому из пп.1-12, в котором жидкое топливо выбрано из сырой нефти, бензина, керосина, нефти, дизельных топлив, газойлей, печного топлива, топливных масел, остаточных масел и других нефтепродуктов, получаемых из сырой нефти.

14. Способ по любому из пп.1-13, в котором жидкое топливо выбрано из низкосортных жидких топлив и синтетических топлив, полученных из угля, сланцевой нефти, битуминозных песков и нефтеносных песков.

15. Способ по любому из пп.1-14, в котором стадия контактирования включает измельчение жидкого топлива до капель со средним диаметром в диапазоне примерно от 1 до примерно 30 мкм, или примерно от 3 до примерно 27 мкм, или примерно от 5 до примерно 25 мкм, или примерно от 7 до примерно 23 мкм, или примерно от 10 до примерно 20 мкм, или примерно от 12 до примерно 18 мкм.

16. Способ по п.15, в котором капли образуются с использованием пневматических сопел или распылителей.

17. Способ по любому из пп.1-16, в котором на стадии контактирования молярное отношение между газообразным углеводородом и жидким углеводородом находится в диапазоне примерно от 1:20 до примерно 1:2, или примерно от 1:18 до примерно 1:4, или примерно от 1:16 до примерно 1:5, или примерно от 1:14 до примерно 1:6, или примерно от 1:12 до примерно 1:7, или примерно от 1:10 до примерно 1:8.

18. Способ по любому из пп.1-17, в котором в ходе стадии контактирования присутствует катализатор.

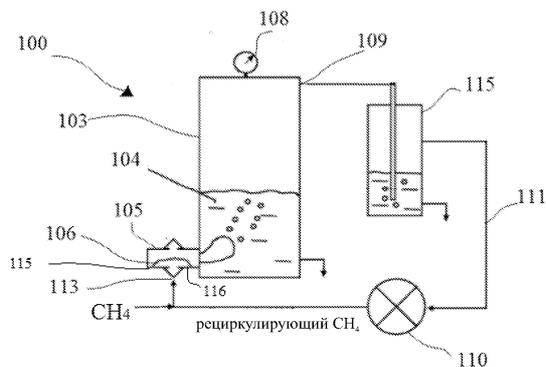
19. Способ по п.18, в котором катализатор является металлоорганическим соединением, содержащим переходный металл, соединением, содержащим переходный металл, или их смесь.

20. Способ по любому из пп.18, 19, в котором переходный металл выбирают из групп V, VI и VIII периодической таблицы.

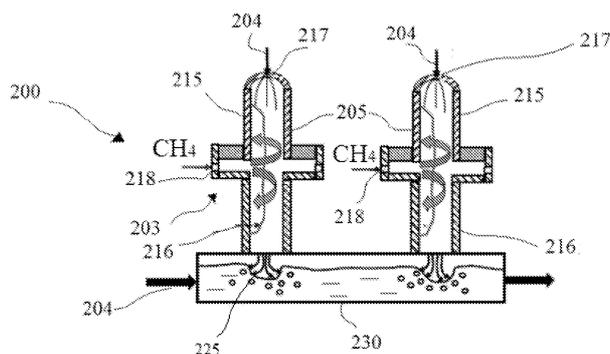
21. Способ по любому из пп.18-20, в котором катализатор является нафтенатом металла, этилсульфатом или аммониевой солью поливалентного аниона металла.

22. Способ по любому из пп.18-21, в котором катализатор присутствует в форме пеллет, гранул, нитей, сетчатых фильтров, перфорированных пластин, стержней и полос.

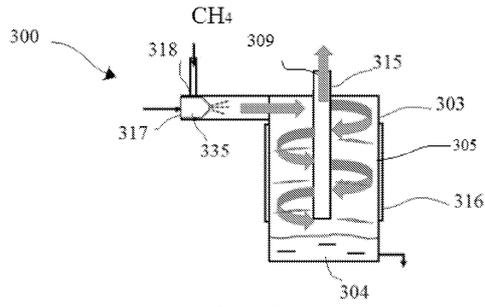
23. Способ по п.1, в котором непрореагировавший газообразный углеводород рециркулируют обратно на стадию воздействия.



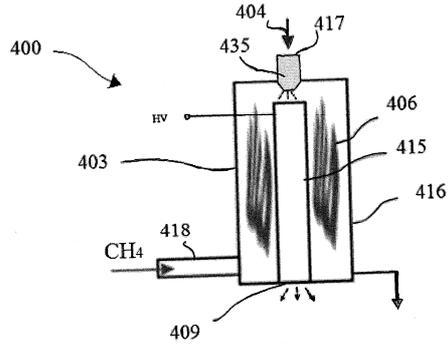
Фиг. 1



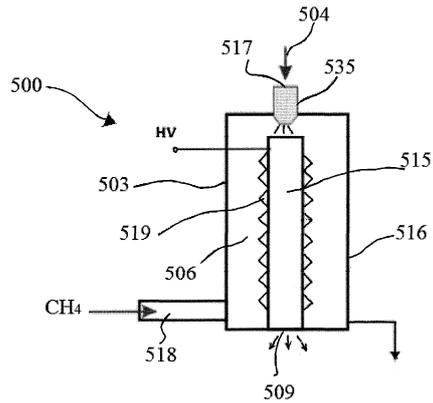
Фиг. 2



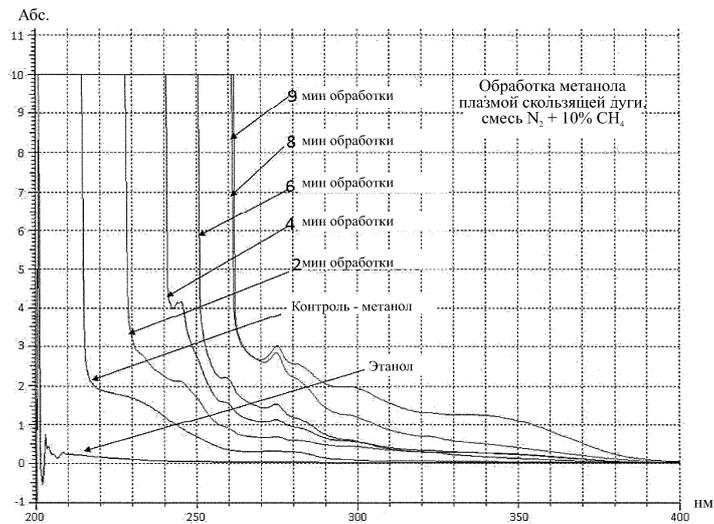
Фиг. 3



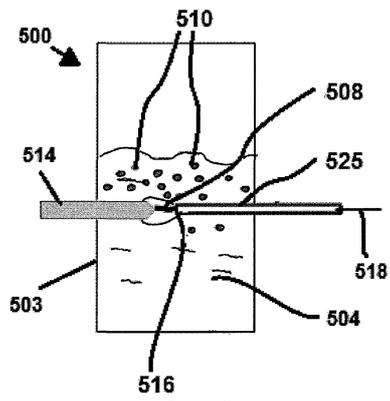
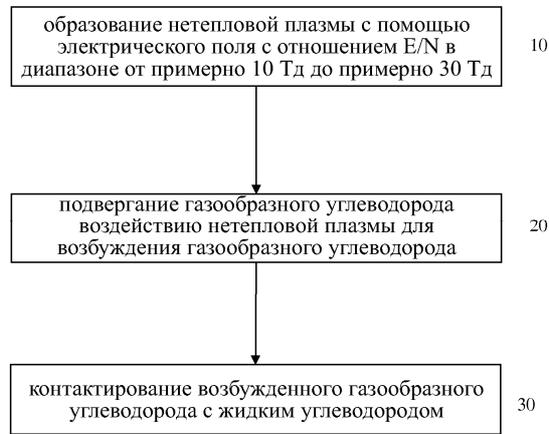
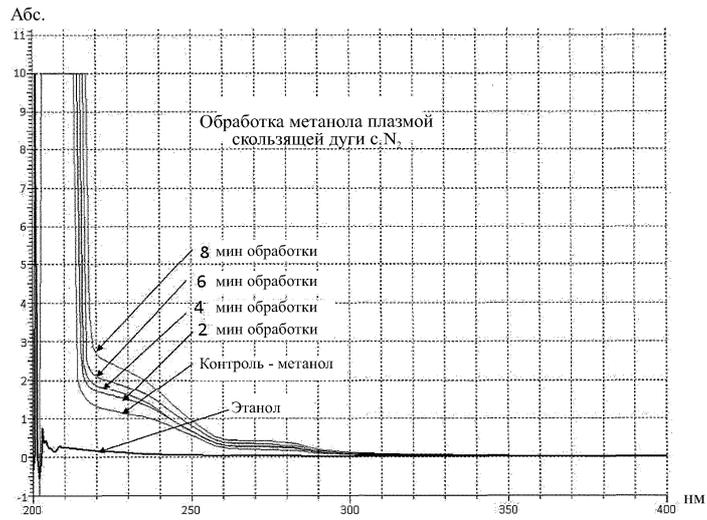
Фиг. 4

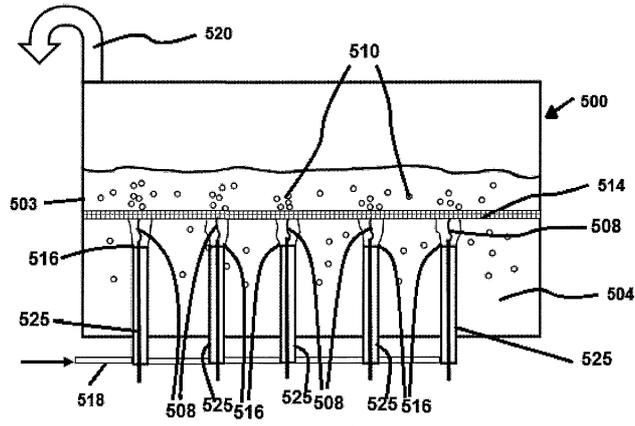


Фиг. 5

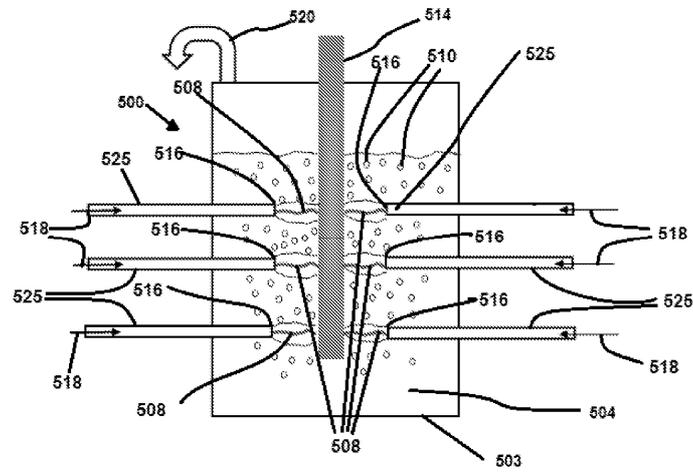


Фиг. 6А

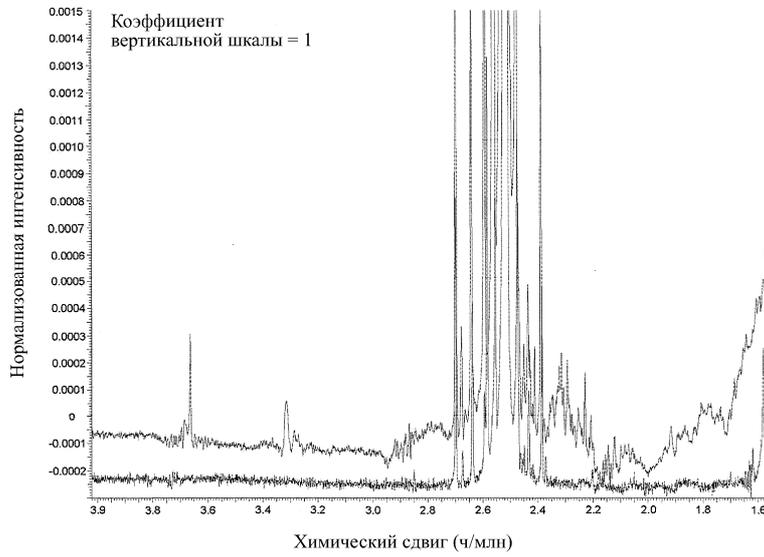




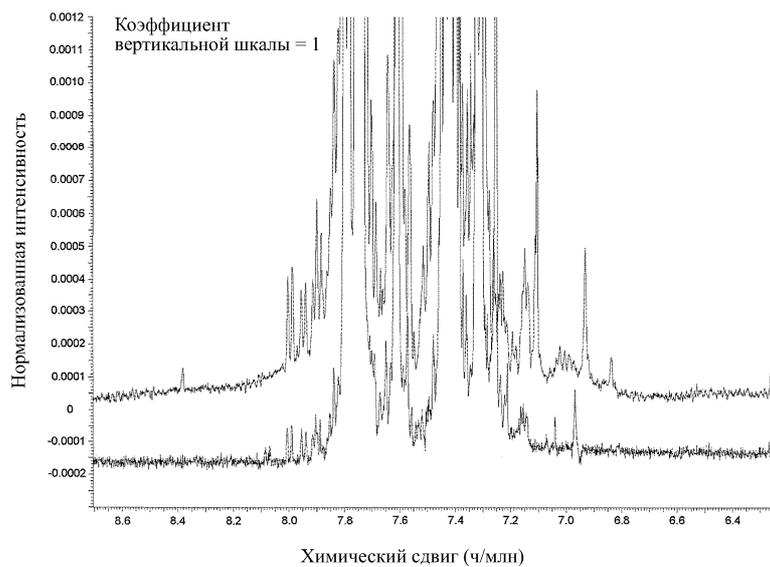
Фиг. 9



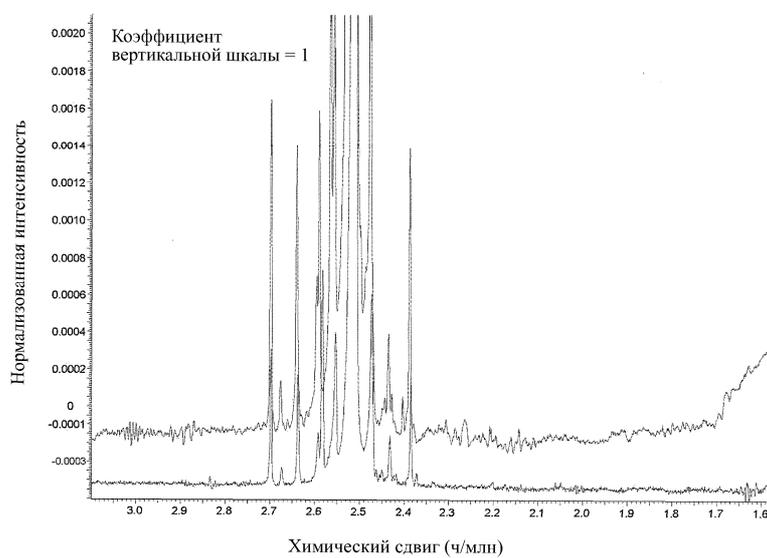
Фиг. 10



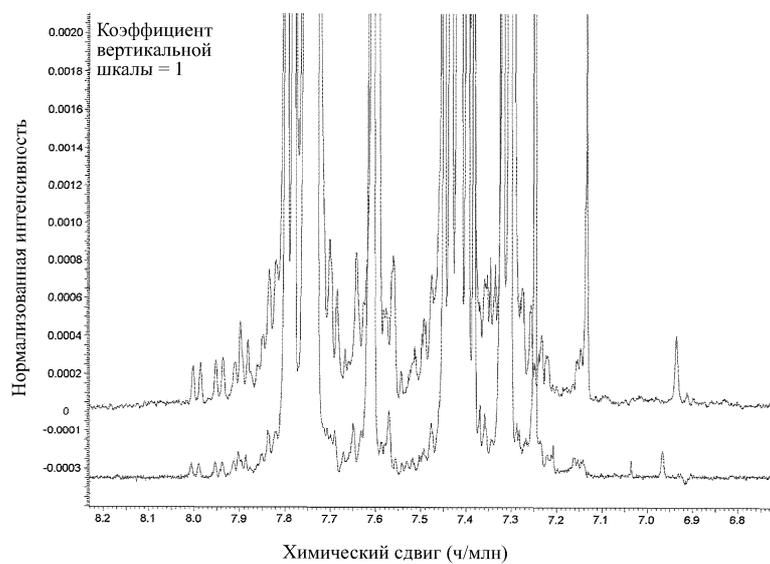
Фиг. 11А



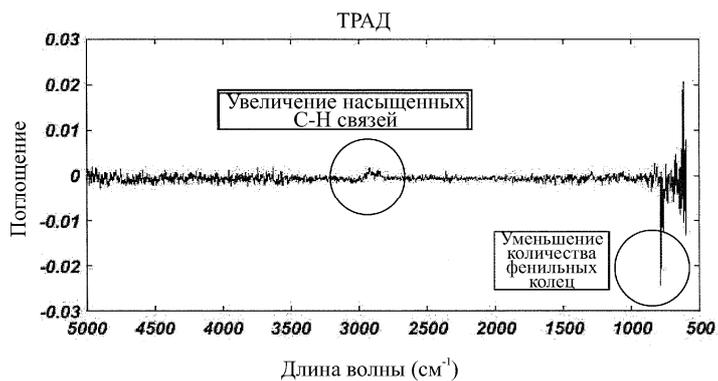
Фиг. 11В



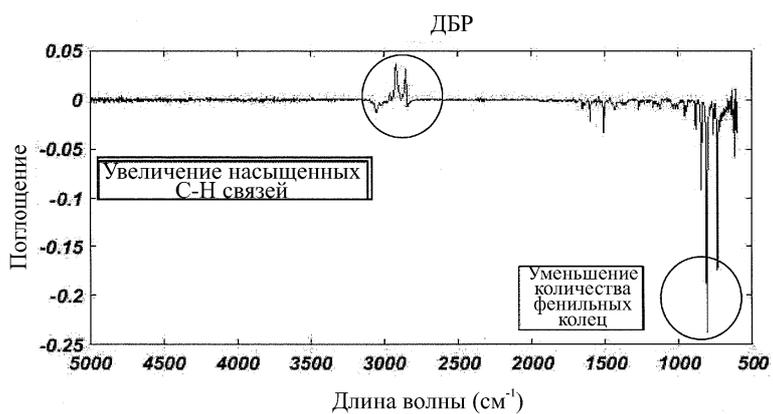
Фиг. 12А



Фиг. 12В



Фиг. 13А



Фиг. 13В

